



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

ULB

# **Der Sintermechanismus von $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ bei Zugabe von $\text{LiF}$ als Sinterhilfsmittel**

Stricker-Müller, Mathis Manfred  
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00013246>

Lizenz:



CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 11 Department of Materials and Earth Sciences

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/13246>

---

# Der Sintermechanismus von $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ bei Zugabe von $\text{LiF}$ als Sinterhilfsmittel

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor (Dr. rer. nat.) von  
Dipl.-Ing. Mathis M. Stricker-Müller aus Dresden  
Technischen Universität Darmstadt  
Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
Darmstadt - D17



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---

Der Sintermechanismus von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bei Zugabe von LiF als Sinterhilfsmittel

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Mathis M. Stricker-Müller aus Dresden

Referent: Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe

Korreferent: Prof. Dr. W. Ensinger

Tag der Einreichung: 23.04.2020

Tag der Prüfung: 26.06.2020

2020 – Darmstadt – D17

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020





---

## Erklärung zur Dissertation

---

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, 11.03.2020

---

(Mathis M. Stricker-Müller)

---

---

## Danksagung

---

Allem vorangestellt danke ich Hans-Joachim Kleebe für die Möglichkeit in seinem Fachgebiet diese Dissertation anzufertigen. Sein wissenschaftlicher Anspruch und sein Gespür für Ästhetik begleiten mich bis heute und sind die solide Basis meiner Arbeit.

Weiterhin danke ich Dir für Deine Freundschaft, die mir über die Jahre einen starken Rückhalt gab und gibt.

Meiner Frau danke ich für Ihre Liebe. Du bist der Grund, warum das alles funktioniert und der Antrieb immer weiterzugehen.

Herrn Prof. Ensinger danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats, wissend dass dies viel Zeit in Anspruch nimmt.

In gleicher Weise danke ich Herrn Prof. Schüth und Herrn Prof. Bald für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Stefan Lauterbach sei für seine schnelle und zuverlässige Unterstützung an den Mikroskopen gedankt, gleicher Dank gilt hier Ulrike Kunz. Bernd Dreieicher danke ich für seine immerwährende, kreative Unterstützung bei der Lösung technischer Herausforderungen.

Meinem Kollegen Marc Rubat DuMerac danke ich für unzählige und herausfordernde Diskussionen die eine wichtige Basis dieser Arbeit waren.

Angelika Willführ danke ich für alle administrative Unterstützung.

Der CeramTec-Etec GmbH danke ich für die Bereitstellung der Proben und einige finanzielle Unterstützung.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Erklärung zur Dissertation	4
Danksagung	5
Inhaltsverzeichnis	i
Kurzfassung	3
1.....Einleitung	5
1.1. Struktur der Arbeit	5
1.2. Motivation	5
1.3. Fragestellung	6
2.....Stand der Forschung und Literaturüberblick	7
2.1. Einleitung	7
2.2. Kristallografische Beschreibung der Spinellstruktur	8
2.3. Optische Eigenschaften und Transparenz	11
2.4. Mechanische Eigenschaften	17
2.5. Elektrische Eigenschaften	18
2.6. Einordnung in weitere Systeme	21
2.7. Sinterprozess und Sinterhilfsmittel	25
3....Methoden	27
3.1. Sinterprozess	27
3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	28
3.3. Bildsimulation	33
3.3.1. Probenpräparation	34
3.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	36
3.5. Röntgendiffraktometrie (XRD)	37
4.....Stand der Forschung für den Sintermechanismus im System MAS-LiF	39
4.1. Temperaturfenster	39
4.1.1. Verdichtung bei niedrigen Temperaturen	39
4.1.2. Lösung – Wiederausscheidung	40
4.1.3. Kornwachstum	41
4.1.4. LiF als Reiniger	43
4.2. Probenmatrix und Modellsysteme	44
5.....Ergebnisse	45
5.1. Phänomenologische Betrachtung	45
5.2. Ausgangsmaterial	50
5.3. Bereich bis 900°C	54
5.3.1. Druckunterstütztes Sinterverfahren	54
5.3.2. Druckloses Sinterverfahren (Modellsysteme)	59

---

5.4.	Bereich bis 1100°C	63
5.4.1.	Druckunterstütztes Sinterverfahren	63
5.4.2.	Druckloses Sinterverfahren (Modellsysteme)	75
5.5.	Bereich bis 1300°C	78
5.6.	Bereich bis 1650°C	85
6.....	Diskussion	86
7.....	Schlussfolgerung	94
8.....	Verzeichnisse	95
	Abbildungsverzeichnis	95
	Abkürzungsverzeichnis	102
	Literaturverzeichnis	104
	Lebenslauf	115
	Publikationen	116

---

## Kurzfassung

---

Polykristallin gesinterter Mg-Al-Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , MAS) besitzt neben vergleichsweise guten mechanischen Eigenschaften, optische Eigenschaften, die ihn zu einem vielversprechenden Kandidaten für transparente Strukturkeramiken macht. Um im Sinterprozess Transparenz in einer polykristallinen Keramik zu erzeugen, wird i) ein Ausgangsmaterial benötigt, das inhärent die notwendigen Eigenschaften trägt (große Bandlücke, geringe Absorption); viel wichtiger ist es jedoch ii) den Herstellungsprozess so zu gestalten, dass ein gesinterter Körper entsteht, der weniger als 0,05 % Poren enthält. Residuale Porosität muss zudem Porendurchmesser haben, die kleiner sind als die halbe Wellenlänge der zu transmittierenden Strahlung. Dies gelingt entweder wenn Ausgangspulver höchster Reinheit genutzt werden oder durch den Zusatz von Sinteradditiven. Vor dem Hintergrund einer wirtschaftlichen Produktion hat sich der zweite Weg durchgesetzt. In den letzten 15 Jahren konzentrierte man sich dabei auf den Einsatz von Lithiumfluorid (LiF) als Sinterhilfsmittel. Mit Methoden der statistischen Versuchsplanung hat man sich in der industriellen Anwendung einem Optimum an Transparenz genähert, jedoch ohne die theoretisch maximal mögliche Transparenz zu erreichen. Um nach wie vor enthaltene Störfaktoren zu entfernen, bedarf es einer genauen Kenntnis der Interaktion von MAS mit LiF.

Obwohl sich verschiedene Gruppen seit geraumer Zeit mit dem System LiF-MAS beschäftigen, blieb der Sinterprozess unzureichend verstanden.

In den letzten 10 Jahren hat sich jedoch eine Reihe von Postulaten etabliert, die zu überprüfen ein erster Schritt dieser Arbeit war. Neben einer erleichterten Verdichtung im frühen Sinterstadium, und einer erhöhten Volumendiffusion durch den Einbau von Leerstellen, wurden vor allem transiente Phasen postuliert, die zu einem erheblichen Materialtransport während des Sinterns führen und die Verdichtung ermöglichen.

Den meisten Arbeiten auf diesem Gebiet ist gemein, dass versucht wurde vom Produkt (der gesinterten Keramik) auf den Sinterprozess zu schließen.

Mit der vorliegenden Arbeit ist es erstmals gelungen, den größten Teil des Sinterprozesses abzubilden, indem Abbruchzyklen eines als optimiert verstandenen Sinterregimes gefahren wurden. Dadurch und mittels dedizierter Modellsysteme konnte gezeigt werden, dass sich der Sinterprozess in zwei Hauptabschnitte gliedern lässt.

Nach einer überraschend frühen ersten Interaktion zwischen LiF und MAS, die zur Minderung von Kohlenstoff-Verunreinigungen führt, spielt im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1070°C vor allem ein Gasphasenprozess eine maßgebliche Rolle, welcher zu einer Umkristallisation des Ausgangsgefüges im Grünkörper führt. Bei diesem erstmals beschriebenen Prozess werden energetisch

---

günstige Oberflächen mit einem Wachstumsvorteil geschaffen. Darüber hinaus kommt es zum Einbau von  $\text{Li}^+$  in das MAS Gitter, wodurch Leerstellen geschaffen werden, die im zweiten Sinterabschnitt von entscheidender Bedeutung sind.

In diesem zweiten Teil des Sinterprozesses werden, durch Oberflächendiffusion getriggert, Korngrenzen mobilisiert. Sauerstoffleerstellen, die im ersten Abschnitt des Sinterprozesses eingebaut wurden, unterstützen dies, indem die Diffusivität der die Eigendiffusion im Spinell hemmenden Spezies ( $\text{O}^{2-}$ ) erhöht wird. Das durch Korngrenzdiffusion bei erhöhten Temperaturen an den Korngrenzen mobilisierte  $\text{Mg}^{2+}$  aus einer Mg-F-haltigen Sekundärphase unterstützt die Aktivierung der Korngrenzen, indem lokal ein Mg-überstöchiometrischer MAS erzeugt wird.

Aus den Beobachtungen wird abgeleitet, dass es anschließend zu einer Rückreaktion zwischen Fluor (aus der in geschlossenen Poren enthaltenem Mg-F-Schmelze) und Lithium (aus dem MAS-Gitter) zu gasförmigem  $\text{LiF}$  kommt, das sich in Tripelpunkten der Keramik anreichert. Letzteres verlässt das System im letzten Schritt des Sinterprozesses durch Korngrenzdiffusion und hinterlässt leere Tripelpunkte, die als Streuzentrum wirken und das Erreichen der theoretisch maximalen Transmissivität verhindern.

---

## 1. Einleitung

---

### 1.1. Struktur der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluss von Lithiumfluorid bei der Herstellung polykristalliner, transparent gesinterter Mg-Al-Spinellkeramiken ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , MAS) geklärt werden.

In Kapitel 1 wird die Motivation, die zu diesem Projekt geführt hat umrissen und eine Zusammenfassung der zentralen Fragestellungen sowie der Ergebnisse gegeben.

Kapitel 2 beschäftigt sich mit dem Stand der Forschung von den Anfängen der Herstellung transparenter Spinellkeramiken bis heute, einschließlich der Darstellung der kristallografischen, optischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Spinells.

Die zur strukturellen Charakterisierung genutzten Methoden, sowie eine Zusammenstellung der angewandten Verdichtungs- und Sinterverfahren werden in Kapitel 3 vorgestellt.

Auf der Basis von Vorarbeiten und Literaturdaten werden in Kapitel 4 die Arbeitshypothesen und Fragestellungen zum Sinterprozess herausgearbeitet, aus denen sich die Probenmatrix und Modellexperimente abgeleitet haben.

Der zentrale Abschnitt dieser Arbeit ist Kapitel 5, in dem die Resultate der untersuchten Realproben und die der Modellexperimente gezeigt werden, die eine maßgebliche Rolle zum Verständnis der Interaktion von LiF und MAS spielen. Die strukturelle Untersuchung wird dabei von thermodynamischen Berechnungen und Bildsimulationen unterstützt.

Alle Ergebnisse werden im darauf folgenden sechsten Kapitel ausführlich diskutiert und interpretiert; die gezogenen Schlussfolgerungen werden in Kapitel 7 dargestellt.

### 1.2. Motivation

Ogleich man sich seit mehr als 50 Jahren intensiv mit der Herstellung von transparent gesinterten Spinellkeramiken beschäftigt und man seit geraumer Zeit die Bedeutung von Lithiumfluorid (LiF) als Sinterhilfsmittel erkannt hat, ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt zwar eine klare Struktur-Eigenschaftsbeziehung für das fertige Produkt gegeben, der Weg durch den gesamten Sinterprozess bleibt aber nur unzureichend verstanden.

Das hat dazu geführt, dass bis zum heutigen Tag Störfaktoren wie Sekundärphasen und Restporosität eingebaut sind, die die Transparenz negativ beeinflussen. Dies und der Wunsch keramische MAS Bauteile druckreduziert oder drucklos herzustellen und damit Prozessabläufe in der industriellen Herstellung zu beschleunigen, fördern das Interesse weiterer Forschung vor dem Hintergrund sich ständig verbessernder Charakterisierungsmethoden. Die Anzahl der aktuell veröffentlichten Review Artikel zu diesem Thema reflektieren das fortwährende Interesse am System LiF-MAS in deutlicher Weise <sup>4, 6, 12, 32, 33</sup>.

---

Das zentrale Ziel dieser Arbeit ist eine möglichst vollständige Darstellung des Sintermechanismus und die damit verbundenen Änderungen der Mikrostruktur, die MAS unter Zugabe von LiF als Sinterhilfsmittel durchläuft, um wissenschaftlich Prozessparameter bei der Herstellung anzupassen.

### 1.3. Fragestellung

Die Fragestellungen der Arbeit ergeben sich zum einen aus der Historie der Forschung am System LiF-MAS, zum anderen sind sie das Resultat eigener Vorarbeiten, die Ableitung findet sich in den entsprechenden Kapiteln 2 bzw. 3.

Im Laufe der Untersuchungen stand die Beantwortung folgender Fragen im Vordergrund:

- In welcher Weise fördert die Zugabe von LiF die Verdichtung von MAS-Grünkörpern im Frühstadium des Sinterprozesses?
- In welchem Umfang kann oder muss LiF zugegeben werden; welche Effekte treten bei Über- oder Unterdotierung auf?
- Können transiente Phasen nachgewiesen werden, wann entstehen sie und welchen Einfluss haben sie auf die Verdichtung bei erhöhten Temperaturen?
- Ab einer bestimmten Temperatur tritt Großkornwachstum auf. Wodurch wird dies ausgelöst, welche Rolle spielen Lithium und Fluor und inwieweit sind Gasphasenprozesse daran beteiligt?
- Welche Rolle spielen Oberflächenenergien und Korngrenzmobilitäten, wie werden diese durch LiF beeinflusst?
- Wie beeinflussen Verunreinigungen im Ausgangsmaterial die optischen Eigenschaften und das Gefüge des Produktes?

Darüber hinaus haben sich im Laufe der Arbeit Fragen zur Charakterisierungsmethodik entwickelt:

- Wie kann der Nachweis von Lithium (in Anwesenheit von  $\text{Mg}^{2+}$ ) mittels Spektroskopie geführt werden, zumal  $\text{Li}^+$  vermutlich *ungeordnet* im MAS Gitter eingebaut wird?
- Ist in diesem System ein bildlicher Nachweis von Lithium mittels Annular Bright Field (ABF) oder High Angle Annular Dark Field (HAADF) möglich?



---

## 2. Stand der Forschung und Literaturüberblick

---

Nach der kristallografischen Beschreibung von Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , MAS) geht dieses Kapitel auf die physikalischen Eigenschaften ein, erläutert die Bedingungen um Transparenz zu erzeugen, sowie die Notwendigkeit von Sinterhilfsmitteln. Es werden die wichtigsten Sinterverfahren für LiF-dotierten Spinell zusammengestellt.

Das Kapitel schließt mit der Einordnung der physikalischen Eigenschaften mit einem Vergleich zu weiteren, transparent sinterbarer Keramiken.

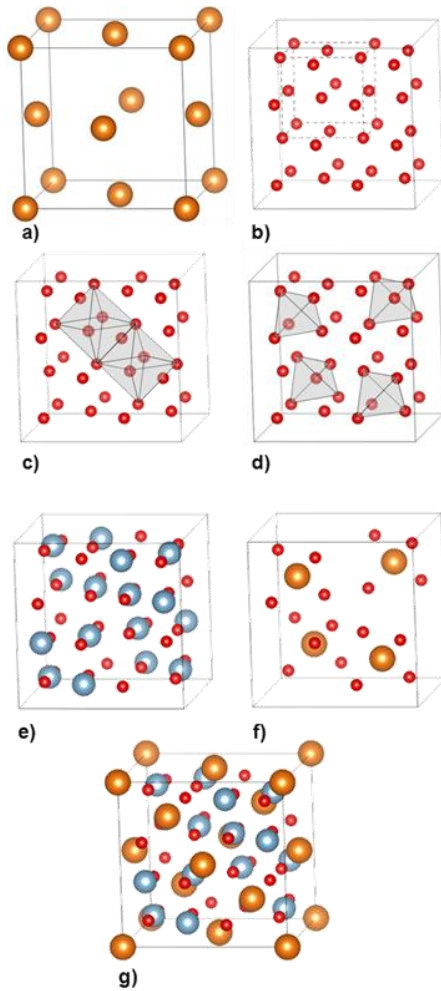
### 2.1. Einleitung

Vergleicht man die optischen und mechanischen Eigenschaften von Mg-Al-Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , MAS) mit anderen Oxidkeramiken wird deutlich, dass es Materialien mit besseren mechanischen (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder optischen (z.B.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Eigenschaften gibt. Für Anwendungen bei denen die die Vorzüge einer Strukturkeramik (Härte, Bruchzähigkeit etc.), mit denen einer optischen Keramik (Transparenz, Transmissionsfenster, Brechungsindex etc.) in denen diese Eigenschaften *kombiniert* werden sollen, ist MAS jedoch ein vielversprechender Kandidat.

Typische Anwendungsbeispiele für transparent gesinterterte MAS-Keramiken sind etwa der Einsatz als Schutzfenster bei ballistischer Beanspruchung im Personenschutz oder Sichtfenstern für Luft- und Raumfahrzeuge<sup>34, 35</sup>. Die hohe chemische und mechanische Stabilität bei erhöhten Temperaturen oder in korrosiven Medien wird bei Sichtfenstern in Hochöfen oder chemischen Anlagen ausgenutzt, auch werden Metaldampflampen, in denen ein hoher Druck herrscht u.a. aus MAS gefertigt<sup>36</sup>. Die hohe Härte prädestiniert MAS als Kratzfest-Beschichtung (Barcode-Scanner, Uhren), sein erhöhter Brechungsindex (gegenüber Glas) erlaubt es dünnere und kleinere Linsen herzustellen<sup>37</sup>, die zum einen zur Miniaturisierung optischer Aufbauten, zum anderen bei sehr kurzen Wellenlängen (z. B. UV-Lithografie<sup>38-40</sup>) eingesetzt werden. Spinell besitzt eine sehr hohe Transmissivität im IR Bereich im Vergleich zu anderen Strukturkeramiken und wird deshalb als Abdeckung von Infrarot (IR)-Detektoren genutzt<sup>6, 41</sup>.

Um transparente MAS Bauteile herzustellen, wird eine Keramik benötigt, deren Dichte zu mehr als 99,95% der theoretischen Dichte des MAS entspricht. Dies hat dazu geführt, dass in den letzten 50 Jahren eine fast unüberschaubare Anzahl von Arbeiten verfasst wurden, die sich mit dem Verdichtungsmechanismus von MAS Keramiken auseinandersetzen (z.B. <sup>13, 15, 16, 19, 20, 22, 34, 36, 42-60</sup>). Darüber hinaus ist eine Reihe von Arbeiten entstanden, in denen die mechanischen Eigenschaften von MAS Keramiken charakterisiert und Wege zur Optimierung vorgeschlagen wurden (z. B. <sup>46, 61-83</sup>).

## 2.2. Kristallografische Beschreibung der Spinnellstruktur



Die Spinnellstruktur wird aus einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Kationengitter (A-Kation) (Abb. 2-1a) und einem fcc zentrierten Untergitter aus 32 X-Anionen aufgebaut, das die halbe Kantenlänge des A-Kationengitters besitzt (Abb 2-1b).

Dieses Anionengitter erzeugt 96 Zwischengitterplätze, von denen 64 tetragonal und 32 oktaedrisch koordiniert sind. Die Abbildungen 2-1c,d zeigen exemplarisch die Anordnung der Koordinationspolyeder.

Von den 96 möglichen Positionen werden in der Spinnellstruktur 24 Polyederlücken besetzt. Die Hälfte der Oktaederlücken wird durch B-Kationen besetzt, weitere 8 A-Kationen besetzen die Tetraederlücken.

Aus dieser Anordnung ergibt sich die allgemeine chemische Formel der Einheitszelle zu  $A_8B_{16}X_{32}^{84}$ .

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Spinnellstruktur (g). Der Spinnell ist aus einem fcc Kationengitter aufgebaut (a) in dem ein fcc Anionengitter eingebettet ist (c). Die entstehenden Anionen-Koordinationpolyeder (c, d) werden jeweils teilweise mit A- und B-Kationen besetzt (e, f).

Die Symmetrien der Kationen-anordnung und des Anionen-Untergitters sind in Tabelle 2-1 dargestellt, die Kombination dieser Symmetrien ergibt die Raumgruppe der Spinnellstruktur zu  $F d\bar{3}m (4/m -3 2/m)$ .

Tabelle 2-1: Koordinaten der An- und Kationen, sowie die dadurch erzeugten Symmetrien.

Untergitter	Elemente	Position		Symmetrie
		Koordinaten	Wyckoff	
A-Kation	$Mg^{2+}$	0,0,0 $\frac{2}{8}, \frac{2}{8}, \frac{2}{8}$	8a	$\bar{4}3m$
B-Kation	$Al^{3+}$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$	16d	$\bar{3}m$
Anion	$O^{2-}$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$	32e	$3m$

Je nach Art der Besetzung der Oktaeder- und Tetraederlücken unterscheidet man den normalen vom inversen Spinell. Beim normalen Spinell sind die Oktaederlücken durch 3-wertige Kationen und die Tetraederlücken durch 2-wertige Kationen besetzt, während der inverse Spinell durch eine Besetzung der Tetraederlücken mit 3-wertigen Kationen gekennzeichnet ist. Die Besetzung der Oktaederplätze erfolgt in diesem Fall zu gleichen Teilen durch 2- und 3-wertige Kationen. Die allgemeine Formel ergibt sich in diesem Fall zu  $A^{3+}(B^{2+}, A^{3+})_2X_4$ . Ein natürlicher Vertreter des inversen Spinells ist der Magnetit ( $Fe_3O_4$ ), welcher sowohl 2-wertiges, als auch 3-wertiges Eisen einbaut ( $Fe^{3+}(Fe^{2+}, Fe^{3+})_2O_4$ ). Die Unterscheidung von normalem und inversem Spinell wurde 1947 durch Verwey und Heilmann<sup>85</sup> eingeführt, wobei diese die Ergebnisse von Barth und Posniak<sup>86</sup> interpretierten, die die später als invers bezeichnete Verteilung der Kationen bereits im Jahr 1932 postulierten.

Neben der Besetzung der Tetraeder und Oktaederplätze mit 2- bzw. 3-wertigen Kationen können die Tetraederplätze ebenso mit 4-wertigen Kationen besetzt werden. In diesem Fall sitzen 2-wertige Kationen auf den Oktaederplätzen. Auch in dieser Konstellation können inverse von normalen Spinellen unterschieden werden. Der normale Spinell hat dann die Formel  $A^{4+}B^{2+}_2X_4$ . Die inverse Aufstellung ergäbe sich durch  $B^{2+}(A^{4+}B^{2+})X_4$ . Um beide Arten der Besetzung voneinander abzugrenzen, hat sich die Unterscheidung der normalen (oder inversen) 4-2 Spinelle bzw. der 3-2 Spinelle etabliert.

Verschiedene Studien haben gezeigt, dass sowohl normale, als auch inverse Spinelle Extremata der Kationenverteilung sind. Die Abweichung von den Extremata ist meist gering, aber sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Spinellen nachweisbar. Davon ausgehend kann die allgemeine Strukturformel des Spinells in folgender Weise formuliert werden:

$$[M(2)_i^{q+} M(1)_{1-i}^{p+}]^{A_{IV}} [M(1)_{i/2}^{p+} M(2)_{(2-i)/2}^{q+}]_2^{B_{VI}} X_4$$

Mit  $A_{IV}$  und  $B_{VI}$  wird die Koordination der Kationen, die (A) tetraedrisch und (B) oktaedrisch vorliegt, beschrieben. Der Parameter  $i$  beschreibt das Maß der Inversion; für  $i=0$  liegt ein perfekt normaler, für  $i=1$  ein perfekt inverser Spinell vor<sup>87</sup>.

Ausgehend von unterschiedlichen Radien der eingebauten Kationen ist es naheliegend, dass eine Änderung der Kationenpositionen, bzw. die Besetzung des Anionengitters (O, S) und die Art der Besetzung der Kationenpositionen eine Verzerrung des Anionengitters zur Folge haben muss. Die Abweichung der Anionenposition vom perfekten fcc Gitter wird durch den Parameter  $u$  beschrieben. Der Parameter  $u$  kann dabei, unter Beibehaltung des kubischen Kristallsystems, zwischen 0,24 und 0,275 variieren. Ein Wert von  $u=0,25$  beschreibt die exakte Anordnung in einer kubisch dichtesten Packung, d.h., die tetraedrische Koordination der 8a Kationen (siehe Tab. 2-1) mit der Punktsymmetrie  $-43m$  und die oktaedrische Koordination der 16d Plätze mit der Punktsymmetrie  $-3m$ . Bei Abweichungen von diesem Wert wird von einem pseudokubischen Anionenuntergitter gesprochen. Ein steigender Wert  $u$  bedeutet eine Verschiebung der Anionen entlang der  $[111]$ -Richtung. Die

Bindungsabstände der Tetraederpositionen verlängern sich dabei auf Kosten der Bindungsabstände der Oktaederpositionen.

Die Kationen–Anionen Abstände  $R$  der Tetraeder- bzw. Oktaederplätze berechnen sich nach

$$R_{tet} = a\sqrt{3(u - \frac{1}{8})} \text{ und } R_{okt} = \sqrt{a(3u^2 - 2u + \frac{3}{8})}$$

mit  $a$  der Länge der Elementarzelle. Das Maß der Inversion kann u. a. mittels Infrarotspektroskopie (IR), Kernspinresonanz (NMR) oder Neutronenbeugung ermittelt werden. Die entsprechenden Kation-Kation-Abstände sind in Tabelle 2-2 aufgelistet.

Tab 2-2: Berechnungsvorschrift der Kationenabstände im Spinellgitter.

Atompaar	Abstand
A – A	$a\sqrt{\frac{3}{4}}$
A – B	$a\sqrt{\frac{27}{64}}$
B – B	$a\sqrt{\frac{1}{2}}$

Zusammengefasst erfolgt die mineralogische und kristallografische Beschreibung eines Materials in Spinellstruktur durch Angabe der beteiligten An- und Kationen und die Parameter  $a$ ,  $i$  und  $u$ , die sich gegenseitig beeinflussen<sup>88</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Magnesium-Aluminium-Spinell gearbeitet, der mineralogisch als „natürlicher“ oder „normaler“ Spinell bezeichnet wird. Beim Magnesium-Aluminium-Spinell ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) besetzt das zweiwertige Magnesium die Tetraederplätze, das dreiwertige Aluminium befindet sich in den Oktaederlücken. Die den natürlichen Spinell beschreibenden Parameter nebst der Atompositionen sind in Tabelle 2-3 aufgeführt<sup>87</sup>.

Tab 2-3: Atompositionen und Strukturparameter des Magnesium Aluminium Spinells.

A-Kation	Position		B-Kation	Position		Anion	Position		a	u	i
	Koordinaten	Wyckoff		Koordinaten	Wyckoff		Koordinaten	Wyckoff			
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	0,0,0 $\frac{2}{8}, \frac{2}{8}, \frac{2}{8}$	<b>8e</b>	<b>Al<sup>3+</sup></b>	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$	<b>16d</b>	<b>O<sup>2-</sup></b>	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$ $\frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$	<b>32a</b>	<b>8,08</b>	<b>0,26</b>	<b>0,07</b>

Der natürliche Spinell gehört nach Dana der Klasse 07.02.01, der Aluminium Untergruppe von 07.02 (der Spinellgruppe) an<sup>89</sup>. Die Klassifikation nach Strunz erfolgt nach 04 (Oxide) B (Metall zu Sauerstoff 3:4), B (mit Kationen mittlerer Größe), 05 (Spinelle) – 04.BB.05<sup>90</sup>.

Die Abstände der Atompaare beeinflussen Eigendiffusion im Kristall. Die Diffusion eines B-Kations kann prinzipiell auf zwei Arten stattfinden: zum einen kann es die nächst gelegene Oktaederposition einnehmen, zum anderen kann es den Umweg über die nächst gelegene Tetraederposition nehmen und von da aus auf eine freie Oktaederposition gelangen. Grundsätzlich ist der zweite Weg der

bevorzugte, da im ersten Fall die benachbarten Anionen bewegt werden müssten, was energetisch ungünstiger ist. Für ein sehr großes  $u$  wird diskutiert, dass beide Wege möglich sind. Gleiches gilt für eine Diffusion der A-Platz Kationen, die bei einer Selbstdiffusion normalerweise zuerst auf die Oktaederplätze wechseln, um danach freie Tetraederplätze zu besetzen<sup>91</sup>.

Die optische Qualität der gesinterten MAS Keramik ist in erheblichem Maß abhängig von der Qualität des Ausgangspulvers. Bedeutende Anteile von MAS Keramiken werden über die Festkörperreaktion zwischen MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt (Reaktionssintern).

Die Reaktion von MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  wurde 1936 erstmals durch Wagner<sup>92</sup> beschrieben. Grundlegende thermodynamische Berechnungen erfolgten durch Lindner et al. im Jahr 1955<sup>93, 94</sup>, welche durch Carter im Jahre 1956 weitergehend ausgebaut wurden<sup>95</sup>. Parallel dazu wurde durch die Gruppen Roy *et al.* (1953)<sup>96</sup> und Alper *et al.* (1962)<sup>97</sup> das Phasendiagramm MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  erstellt (Abb. 2-2), welches in den Folgejahren durch mehrere Gruppen<sup>8-17,98</sup> teils experimentell, teils mittels thermodynamischer Berechnungen erweitert und verfeinert wurde.

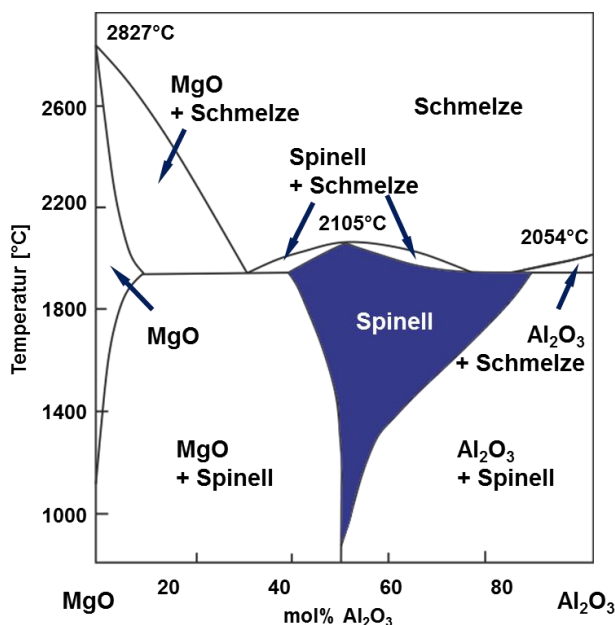


Abbildung 2-2: Das binäre, peritektische Phasendiagramm MgO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; deutlich wird die stöchiometrische Breite des Spinellfensters bei erhöhten Temperaturen.

Neben der oben genannten Festkörperreaktion (Wagner-Prozess) spielen vor allem über die Sol-Gel Route hergestellte Pulver eine wesentliche Rolle bei der industriellen Herstellung. Als weitere wichtige Prozessrouten der Pulverherstellung sind beispielsweise Co-Precipitation, Gefriertrocknung, Flame Spray Pyrolyse oder Sprüh-Trocknung zu nennen<sup>32, 99</sup>.

### 2.3. Optische Eigenschaften und Transparenz

Das MAS Gegenstand derartig intensiver Forschungen ist, begründet sich, neben dessen mechanischen Eigenschaften (Kap. 2.4) vor allem durch dessen optische Eigenschaften hinsichtlich Transparenz, insbesondere dessen weites Transmissionsfenster, das sich von Wellenlängen im ultravioletten Bereich (UV) bis in den Bereich infraroter Strahlung (IR) erstreckt (Abb. 2-3).

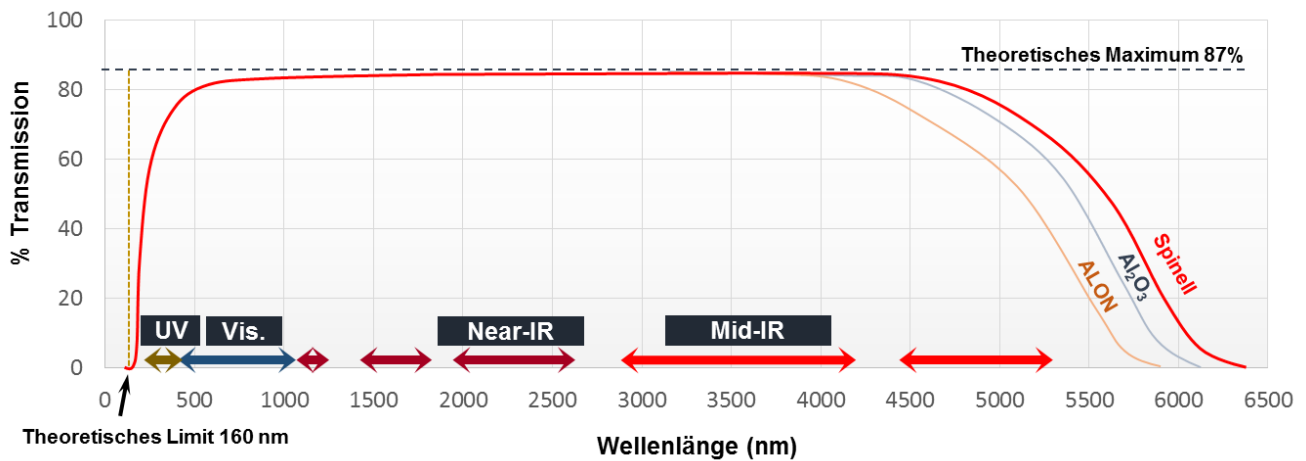


Abbildung 2-3: Transmissionsfenster von MAS im Vergleich zu weiteren optischen Keramiken. Für stöchiometrischen Spinel wird deutlich, dass dieser im Bereich der IR Strahlung größere Wellenlängen transmittiert als AlON oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nachgezeichnet und verändert nach<sup>4</sup>

Möchte man die optischen Eigenschaften transparenter, polykristalliner Materialien annonciieren, müssen inhärente optische Eigenschaften (Transparenz im engeren Sinne) von den Eigenschaften der polykristallinen gesinterten Keramik (Transluzens) unterschieden werden.

Inhärente Eigenschaften sind materialspezifisch und können nur in engen Grenzen beeinflusst werden. Die untere Schranke des Wellenlängenbereichs, der transmittiert wird, ist in erster Linie abhängig von der Bandlücke des Ausgangsmaterials; im Fall von MAS liegt diese Schranke bei einer Wellenlänge von gemessenen 160 nm<sup>16</sup>, dies entspricht einer Bandlücke von 7.7 eV<sup>38, 100</sup>. Andere Autoren berichten von Bandlücken zwischen 9 eV<sup>101, 102</sup> und berechneten Werten um 4.5 eV<sup>103</sup>.

Die obere Schranke im Bereich infraroter Strahlung ist im Wesentlichen von Absorption durch Gitterschwingungen beeinflusst<sup>104</sup>. Im Fall eines normalen stöchiometrischen MAS beginnt die Abnahme der Transmission bei ca. 4500 nm, bei ca. 7000 nm schließt das Transmissionsfenster.

Die Möglichkeiten, die inhärente Transmission zu beeinflussen, sind begrenzt und führen immer zu einer Verkleinerung des Transmissionsfensters. Zu nennen sind hier Einflüsse aus der teilweisen Inversion, Abweichungen von der Stöchiometrie und Punktdefekte, wie der Einbau von Leerstellen oder (damit im Zusammenhang stehende) Dopanden. Letztere führen zu Farbzentren und damit zu Lücken im Bereich der Transmission.

Der Unterschied hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften zu anderen transluzenten Materialien wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder SiO<sub>2</sub> scheint marginal; ein weiterer bedeutender Unterschied ergibt sich jedoch aus der kubischen Natur des MAS. Dadurch ist Spinel optisch isotrop, beim Übergang von Strahlung von einem Kristallit zum nächsten (oder in ein anderes Medium) ist Doppelbrechung für Wellenlängen über 200nm ausgeschlossen. Für Wellenlängen im UV Bereich zeigt auch Spinel eine Doppelbrechung<sup>37</sup>, resultierend aus den unterschiedlichen Packungsdichten und damit unterschiedlichen Brechungsindizes entlang der <111> Raumdiagonale gegenüber den <100> Richtungen der Würfelkanten (Abb. 2-4).

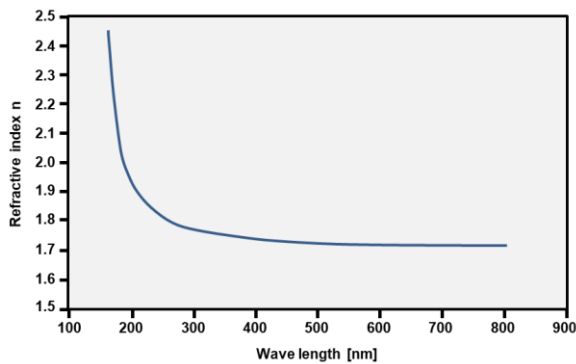


Abbildung 2-4: Veränderung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge. Für kleine Wellenlängen im UV Bereich nimmt der Brechungsindex als Konsequenz der unterschiedlichen Packungsdichten in den  $\langle 111 \rangle$  vs.  $\langle 100 \rangle$  Richtungen zu (nachgezeichnet nach<sup>37</sup>).

Mit kleineren Einschränkungen im UV Bereich, die sich maßgeblich durch die geeignete Einstellung der Korngrößen der Keramik beeinflussen lassen<sup>39</sup>, ist MAS inhärent ein geeigneter Kandidat für optische Anwendungen. Einschränkungen in der Performance ergeben sich hauptsächlich durch Faktoren, welche die Transluzens der gesinterten Keramik negativ beeinflussen.

Als Maß für die Transluzens unterscheidet man die ‚Total Forward Transmission‘ (TFT), bei der sämtliche Strahlung nach Durchlaufen der Keramik erfasst wird, von der ‚In-line Transmission‘ (ILT), bei der die Intensität der transmittierten Strahlung in einem randlich eingeschränkten Bereich nach der Probe gemessen wird. Typischerweise misst man die Intensität in einem Kegel der Öffnungsweite  $3\text{-}5^\circ$ . Der Unterschied zwischen beiden Werten ergibt sich aus der diffusen Streuung, die ihrerseits dickenabhängig ist<sup>37</sup>.

Um Werte der Transluzens/Transparenz vergleichbar zu machen, hat sich der Begriff der ‚Real In-line Transmission‘ (RIT) durchgesetzt, die durch einen Austrittskegel von  $0.5^\circ$  definiert wurde<sup>37, 105</sup>. Abbildung 2-5 zeigt die wichtigsten Einflussfaktoren, die zur Reduktion der Transluzens führen:

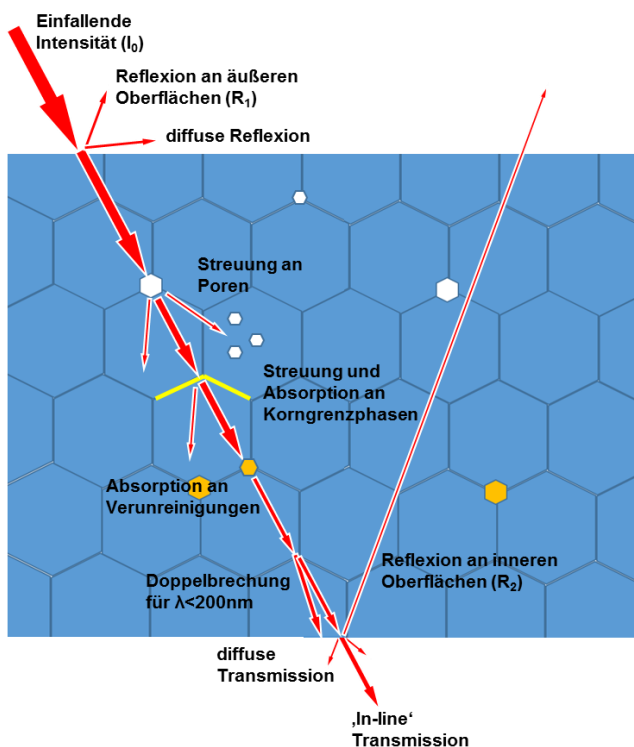


Abbildung 2-5: Transmission von Strahlung durch eine transluzente Keramik. Die wichtigsten Einflussfaktoren, die zu einer Reduktion der Transmission führen sind (i) Reflexion, (ii) Streuung und (iii) Absorption.



- (i) **Reflexion:** Beim Ein- und Austritt von Strahlung in die Keramik kommt es zu Reflexion an der Ober- und Unterseite des Prüfkörpers, diese ist abhängig vom Brechungsindex  $n$ <sup>37</sup>. Die erste Reflexion  $R_1$  an der Oberseite berechnet sich zu:

$$R_1 = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{Gl. 2-1}$$

Der Gesamtverlust durch Reflexion ergibt sich aus:

$$R_2 = \frac{2R_1}{1+R_1} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Daraus ergibt sich ein theoretische Limit  $T_{th}$  als Materialkonstante zu:

$$T_{th} = 1 - R_2 \quad \text{Gl. 2-3}$$

Für stöchiometrischen MAS mit einem Brechungsindex von  $n=1.71$  ergibt sich daraus ein theoretisches Transmissionsmaximum von 87.1%.

- (ii) **Beugung/Streuung:** Zur Streuung kommt es beim Übergang der Strahlung von einem Medium in ein anderes, wobei sich die Brechungsindizes  $n$  der angrenzenden Phasen unterscheiden müssen. Derartige Unterschiede ergeben sich durch eingeschlossene Poren (an den Korngrenzen oder intrakristallin), durch Korngrenzphasen, lokale Änderung der Stöchiometrie, intrakristalline Spannungen oder an Verunreinigungen.

Das Maß der Streuung lässt sich mittels der Mie-Theorie bestimmen<sup>106</sup>. Basierend auf den Maxwell Gleichungen und nur numerisch lösbar, haben sich drei Näherungen etabliert, die das Maß der Streuung in Abhängigkeit von der Größe des Streuzentrums, der Wellenlänge der transmittierten Strahlung und der Dicke der Probe quantifizierbar machen<sup>22, 30, 105, 107</sup>.

Für das bearbeitete Materialsystem ist die Porosität die Hauptursache für Streuung. Welcher Wellenlängenbereich ( $\lambda$ ) gestreut wird, skaliert mit dem Porendurchmesser ( $d$ ). Für  $d \ll \lambda/10$  dominiert Rayleigh Streuung, bei  $d \sim \lambda$  Mie-Streuung und für  $d \gg \lambda$  ist Rayleigh-Gans-Debye Streuung der dominierende Prozess<sup>16, 105</sup>.

Gemessen an den auftretenden Porendurchmessern in transparent gesinterten Spinell-Keramiken, ist die Mie-Streuung der wohl nachteiligste Prozess. Krell et al. haben das Maß der Streuung für die Extremwerte des Transmissionsfensters berechnet, mit dem Ergebnis, dass die relative In-line Transmission im sichtbaren Bereich auf ein Minimum von  $\sim 10\%$  ( $\lambda = 200$  nm) bzw. 60% (600 nm) für Porendurchmesser von  $d \sim \lambda/2$  sinkt<sup>49</sup> (Abb. 2-6). Darüber hinaus wird deutlich, dass auch Mehrfachstreuung einen signifikanten Einfluss hat, mit einem Verfünffachen der Probendicke reduziert sich die Transmission auf  $\sim 1/10$ .



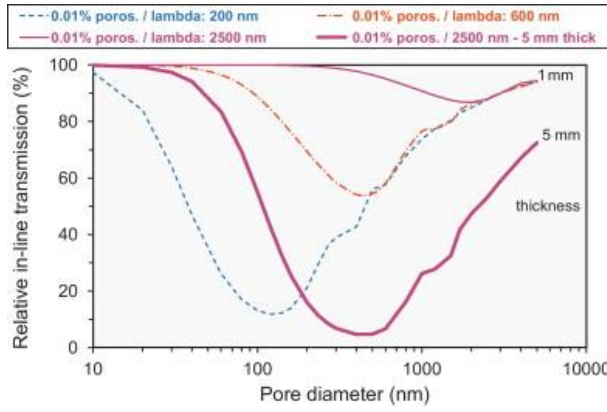


Abbildung 2-6: Mie-Berechnung der In-line Transmission in Abhängigkeit der Probendicke und der Wellenlänge<sup>49</sup>. Die Relative In-line Transmission nimmt bei steigender Probendicke und kürzere Wellenlängen ab.

Die Abhängigkeit der Real In-line Transmission (RIT) von der Streuung und der Probendicke wurde durch Peelen und Metselae<sup>108</sup> beschrieben. Aus

$$RIT = (1 - R_2) \exp(-\gamma d) \quad \text{Gl. 2-4}$$

folgt eine exponentielle Abnahme der RIT mit Zunahme der Probendicke  $d$  und dem Streukoeffizienten  $\gamma$ . Letzterer setzt sich aus dem Beitrag der Korngrenzen ( $\gamma_{GB}$ ) und dem Betrag der Poren ( $\gamma_P$ ) zusammen.

$$\gamma = \gamma_{GB} + \gamma_P \quad \text{Gl. 2-5}$$

Wobei sich der Betrag für die Korngrenzen mit

$$\gamma_{GB} = \frac{3r_{GB}\pi^2}{\lambda^2} \quad \text{Gl. 2-6}$$

berechnet und der Beitrag der als sphärisch angenommenen Pore mit

$$\gamma_P = \frac{p}{4/3\pi r_p^3} \frac{3r_p\pi^2}{\lambda^2} \Delta n_p^2 \quad \text{Gl. 2-7}$$

errechnet wird. Hierbei ist  $r_{GB}$  die Weite der Korngrenze,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $p$  der prozentuale Anteil der Porosität,  $r_p$  der Radius der als sphärisch angenommenen Pore und  $\Delta n_p$  der Differenz der Brechungsindizes zwischen der Keramik und der Porenfüllung.

Aufgrund der kleinen Dimension der Korngrenzphasen ( $\sim 5$  nm) kann deren Betrag zur Streuung vernachlässigt werden.

Setzt man Gleichung 2-7 unter dieser Annahme in 2-4 ein kann die RIT mit

$$RIT = T_{th} \exp \left\{ -3\pi^2 \frac{\Delta n^2 r d}{n^2 \lambda^2} \right\} \quad \text{Gl. 2-8}$$

berechnet werden<sup>37</sup>.

Es wird deutlich, dass allein das Verhältnis  $\lambda/2r$  für die Abnahme der Transmission verantwortlich ist<sup>12, 37</sup>. Unabhängig vom Brechungsindex ist der Verlust an Transmission am größten, wenn dieses Verhältnis nahe 1 ist<sup>16</sup> (Abb. 2-7). Für ein Verhältnis  $> 8-10$  (z.B. durch Reduktion der Porengröße) wird der Streuquerschnitt der Poren hinreichend klein, um zur Reduktion der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich beizutragen<sup>12</sup>.

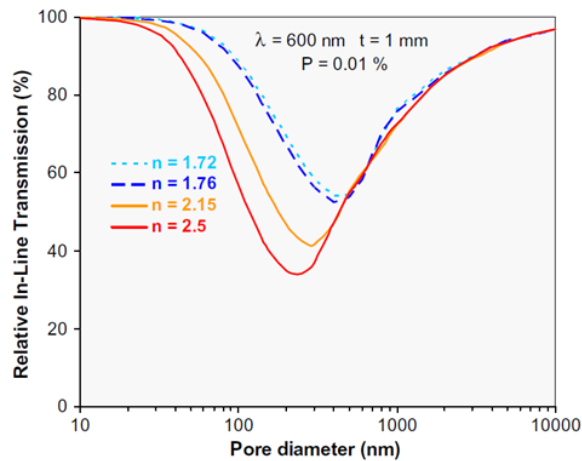


Abbildung 2-7: Einfluss des Porendurchmessers und des Brechungsindex auf die RIT bei optischen Keramiken. Für ein Verhältnis  $\lambda/2r = 1$  ist der Verlust durch Streuung maximal<sup>16</sup>.

Für größere Wellenlängen, z.B. bei der Anwendung der Keramik im optischen und IR-Bereich, nimmt die Absorption durch Streuung an Poren wieder ab. Jedoch tragen hier zusätzliche Faktoren wie Inhomogenitäten im Spannungszustand der Kristallite nahe der Pore zu weiteren Streuprozessen bei.

Betrachtet man die Dicke der Probe, muss Mehrfachstreuung an mehreren Poren diskutiert werden. Die Variable  $p$  in Gleichung 2-7 bestimmt den volumetrischen Anteil von Poren in der Keramik, Mie-Berechnungen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen, dass für einen Anteil  $p$  von 0.05-0,1% Porosität, die Keramik bei  $\lambda = 600$  nm und einer Porengroße von 50 nm opak erscheint<sup>30</sup>. Selbst bei einem Porenanteil von 0.01% ( $\lambda = 600$  nm,  $r = 20$  nm,  $d = 1$  mm) beträgt die RIT nur 50% für Spinellkeramiken<sup>16, 49</sup>. Zusammengefasst kann man sagen, dass nicht alle Poren entfernt werden müssen, um transparente Materialien herzustellen. Wichtig ist, dass der Porendurchmesser auf die Anwendung optimiert wird. Da in Gleichung 2-7 der volumetrische Anteil der Porosität eingeht, ist darüber hinaus entscheidend, dass die Verteilung der Poren so homogen wie möglich ist. Abbildung 2-8 zeigt lokale Streuzentren in einer ansonsten transparenten Probe. Ursache ist eine lokale Anreicherung intrakristalliner Poren.

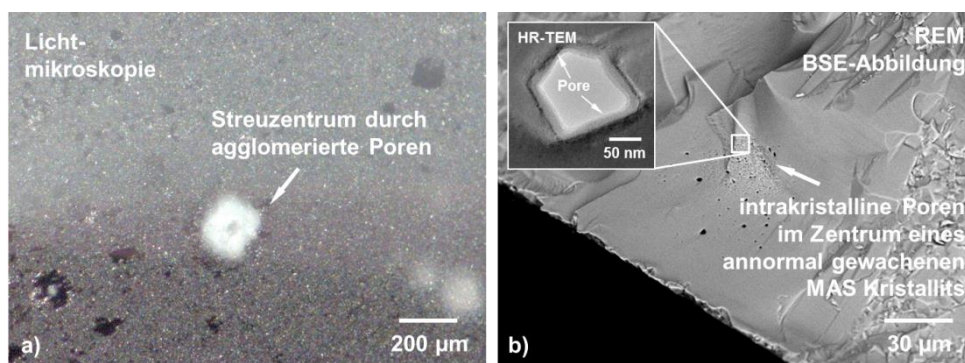


Abbildung 2-8: Spinell Keramik mit agglomerierten Poren. Im Bereich des sichtbaren Lichts (a) erkennt man die lokale Trübung der Keramik durch ein Streuzentrum. Im Rasterelektronenmikroskop (b) sieht man, dass es sich dabei um agglomerierte Poren handelt, die jeweils einen Durchmesser von  $\sim 100$  nm haben (inset).

- (iii) **Absorption:** Neben der Porosität trägt die Absorption von Strahlung in entscheidendem Maße dazu bei, die In-line Transmission zu verringern. Ursachen für Absorption können auf der atomaren Ebene liegen, so führen bereits Leerstellen zu einer Graufärbung der Keramik, bedeutender ist die Absorption an Verunreinigungen und sekundären Phasen. Das Maß der Absorption folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$I = I_0 * \exp(-\alpha d) \quad \text{Gl. 2-9}$$

mit  $d$  der Probendicke und  $\alpha$  dem Absorptionskoeffizienten. Effekte durch Verunreinigungen oder Sekundärphasen treten bereits bei Gehalten von wenigen ppm auf und führen beispielsweise zur Grau- ( $C$ ,  $V^{o\circ}O$ )<sup>30</sup> oder Gelbfärbung ( $S$ ,  $Fe^{3+}$ )<sup>12</sup>. Bei lokal hohen Konzentrationen von metallischen Verunreinigungen kommt es an diesen Stellen zur Schwarzfärbung der Keramik (Abb. 2-9).

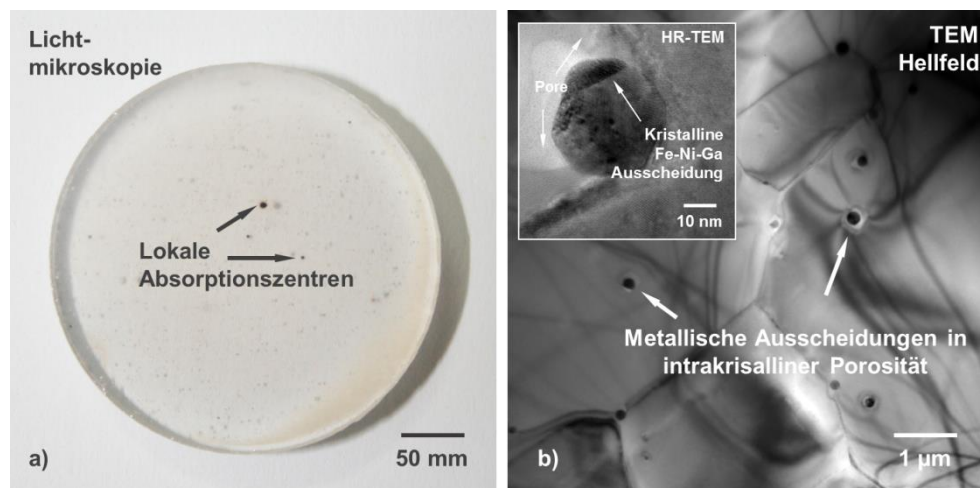


Abbildung 2-9: Transparente Spinellkeramik mit sichtbaren, schwarzen Absorptionszentren (a). TEM Untersuchungen zeigten Fe-Ni-Ga Phasen innerhalb der Randzone intrakristalliner Poren (b).

## 2.4. Mechanische Eigenschaften

Neben den besonderen optischen Eigenschaften des Spinells findet dieser auch ob seiner vergleichsweise guten mechanischen Eigenschaften Anwendung. Es ist zu bemerken, dass mechanische Kennzahlen erheblich von der Mikrostruktur der Keramik abhängen. Die Härte, vielfach durch Vickers-Indentation bestimmt, variiert mit der Korngröße im Bereich zwischen 12 GPa für Korngrößen  $> 5 \mu m$ <sup>79</sup> und 17 GPa für Korngrößen  $< 5 \mu m$ <sup>109</sup>. Auch für die Bruchzähigkeit gibt es eine Abhängigkeit von der Korngröße. Für feinkörnige Keramiken ( $d < 2 \mu m$ ) wird ein  $K_{Ic}$  von 1.6-1.9 MPam<sup>-1/2</sup> berichtet, Keramiken mit Korngrößen  $> 5 \mu m$  zeigen eine Bruchzähigkeit von 0.8-1.2 MPam<sup>-1/2</sup> <sup>78, 79</sup>. Der zugrundeliegende Mechanismus ist verschieden: Während die Zunahme der Härte bei Kornverfeinerung mit der Hall-Petch Beziehung argumentiert wird <sup>40, 110</sup>, ist die Zunahme der Bruchzähigkeit bei kleineren Korngrößen Ausdruck von einem erhöhten Widerstand gegen Rissausbreitung. Ein Mechanismus hierfür wäre beispielsweise Rissablenkung an schwachen Korngrenzen und damit der Übergang von intra- zu interkristallinem Bruch. Je mehr Korngrenzen

vorliegen, desto effektiver ist dieser Prozess. Abbildung 2-10 zeigt a) intrakristallinen Rissfortschritt in einer undotierten MAS Keramik und b) interkristalline Rissausbreitung in einer MAS Keramik der 1 Gew.% LiF zugefügt wurde.

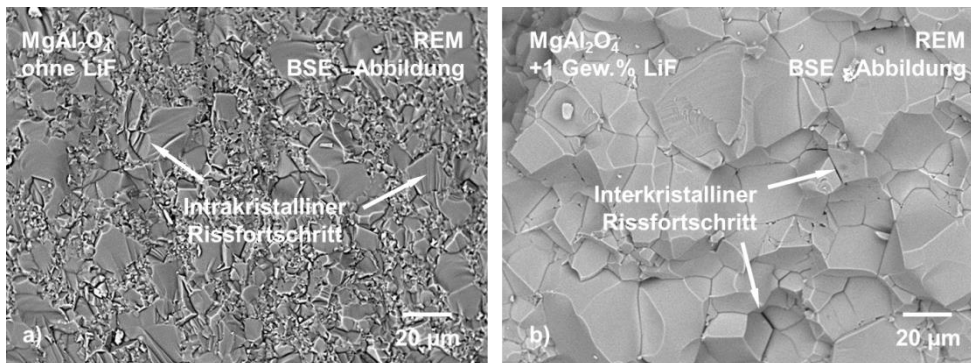


Abbildung 2-10: REM Abbildungen von Bruchspiegeln im MAS. Ohne Sinteradditiv (a) tritt intrakristalliner Rissfortschritt auf, wird (b) LiF zugefügt, kommt es zum Rissfortschritt entlang der Korngrenzen (interkristallin).

Der Griffith Gleichung folgend variieren die Werte für die Bruchfestigkeit  $\sigma_{Bruch}$  von Spinellkeramiken in in Abhängigkeit der Bruchzähigkeit  $K_{Ic}$  und der Defektgröße  $a$  im Bereich von 140-210 MPa<sup>12, 36, 78</sup>.

$$\sigma_{Bruch} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a}} \quad \text{Gl. 2-10}$$

## 2.5. Elektrische Eigenschaften

Die elektrischen Eigenschaften des (LiF) dotierten Spinell wurden in jüngster Vergangenheit durch Rubat du Merac et al. ausführlich beschrieben<sup>111</sup>.

Mit temperaturabhängigen elektronischen Leitfähigkeiten zwischen  $10^{-12}$  (500°C) und  $10^{-4}$  S/cm (bei 1600°C)<sup>112</sup> ist der Spinell ein Isolator, die Ionenleitfähigkeit ist für die gesinterte Keramik über den gesamten Temperaturbereich ca. eine Größenordnung höher<sup>112-114</sup>. Dies kann damit begründet werden, dass, ausgelöst durch Variation der Stöchiometrie (MgO Abreicherung) oder der Segregation von Fremdatomen<sup>114</sup>, an inneren Grenzflächen Defekte entstehen, die zur Erhöhung der elektrischen<sup>112</sup>, vor allem aber zur ionischen Leitung beitragen<sup>113</sup>, die für 95% der übertragenen Ladungsträger verantwortlich gezeichnet wird<sup>115</sup>. Es wurde gezeigt, dass die Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck ist<sup>113, 115</sup>.

Für ionische Leitung kommen generell Anionen- und Kationenleerstellen in Frage, entsprechend können auch ‚freie‘ Kationen aus Frenkel Defekten beitragen. Die notwendige Energie für ionische Leitung berechnet sich aus

$$Q = Q_f + Q_m \quad \text{Gl. 2-11}$$

mit  $Q_f$  der zur Defektbildung notwendigen Energie und  $Q_m$  der Energie, die zur Migration des Defekts notwendig ist<sup>113</sup>. Letztere wird mit 1.45 eV für  $Mg^{2+}$  für die Migration von einer Tetraeder-Position in eine Oktaeder-Position und weiter in eine freie Tetraeder-Position ([tet]-[oct]-[tet]) und 1.94 eV für den direkten [tet]-[tet] Übergang angegeben. Für die Migration von  $Al^{3+}$  wird von Werten zwischen 1.62 eV für beim [oct]-[tet]-[oct] und 4.31 eV beim direkten [oct]-[oct] Übergang berichtet. Die notwendigen Energien für die  $O^{2-}$ -Migration bewegen sich im Bereich zwischen 2.5 eV und 3.8 eV<sup>113</sup>.

Die erforderlichen Energien reflektieren die Diffusivitäten der einzelnen Spezies und zeigen, dass die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen die höchste Mobilität aufweisen.

Ionische Leitung im normalen Spinell findet also über die Diffusion von  $\text{Mg}^{2+}$  statt, wenn die entsprechenden Defekte ( $\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}$ ,  $\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}$ ,  $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ) vorliegen.

Die Bildungsenergien ( $Q_f$ ) der einzelnen Defekte wurden von Rubat du Merac et al.<sup>4</sup> aus Literaturdaten zusammengestellt (z.B. <sup>116, 117</sup>) und sind auszugsweise (Einzeldefekte) in Tabelle 2-4 dargestellt.

Tabelle 2-4: Auswahl einiger Formierungsenergien für Punktdefekte. Bildung von Defekten auf Mg-Positionen ist energetisch bevorzugt.

Defekt	$Q_f$ [eV]	Kommentar
$\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}$	$3.34^{111}$	Leerstellen, z.B. durch Ladungskompensation nach Dotierung
$\text{V}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}$	$8.78^{111}$	
$\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	$6.4^{118}$	
$\text{Al}_{\text{i}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Al}}^{\bullet\bullet}$	$6.93^{117}$	Frenkel Defekte, z.B. durch Bestrahlung
$\text{Mg}_{\text{i}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}$	$5.46^{117}$	
$\text{O}_{\text{i}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	$5.5^{117}$	

Tabelle 2-5 fasst die wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Spinells noch einmal zusammen.

Tabelle 2-5: Zusammenfassung der physikalischen Eigenschaften von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Eigenschaft	Wert	Referenz
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	3.58	41
Schmelzpunkt [°C]	2105-2135	32
<i>Optische Eigenschaften</i>		
Bandlücke	4.0 - 7.7 - 9.3	30, 100, 119
Brechungsindex	1.71	16, 38
Dispersion (Abbe-Zahl)	60	34
Intrinsische Doppelbrechung [nm/cm]		16
< 193 nm	51	
200-800 nm	3.6	
Absorptionskoeffizient f(λ) [cm <sup>-1</sup> ]	2.7(193 nm) - 0.018 (3400 nm)	34, 120
Absorptionskoeffizient f(T) (5000 nm) [cm <sup>-1</sup> ]	0.5 (25°C) – 1.3 (500°C)	4
Transmissionsfenster [nm]	190 – 7000	121
Theoretische In-line Transmissivität [%]	87.15 %	berechnet
<i>Mechanische Eigenschaften</i>		
E-Modul [GPa]	260-310	12, 104, 122
Schermodul [GPa]	192	12
Poissonzahl	0.26	41
Härte (Vickers)[GPa]	12-17	12, 41, 73, 120, 122, 123
Härte (Knoop) [GPa]	1.4	12, 13, 30
Bruchfestigkeit [MPa]	140-210	12, 36, 78
Bruchzähigkeit [MPa <sup>m<sup>-1/2</sup></sup> ]	1.1 - 2.2	36, 73, 78, 120
Erosionsbeständigkeit (Sand)	Hoher Widerstand	13
Erosionsbeständigkeit (Wasser)	Hoher Widerstand	13
<i>Thermische Eigenschaften</i>		
Thermischer Ausdehnungskoeffizient [K <sup>-1</sup> ]	7.9-8.0 * 10 <sup>-6</sup>	36, 41, 121
Thermische Leitfähigkeit [W/mK]	10-15	12, 121
Thermoschockbeständigkeit (R') [kW/m]	1.9-2.1	26, 34, 73
<i>Elektrische Eigenschaften</i>		
Dielektrische Konstante [ε]	8.2-9.1	32
Elektrische Leitfähigkeit [S/cm]	10 <sup>-12</sup> (500°C) - 10 <sup>-4</sup> (1600°C)	112



## 2.6. Einordnung in weitere Systeme

Bei einer mit MAS vergleichbaren Dichte von  $3.68 \text{ g/cm}^3$  ist polykristallin gesintertes **Aluminiumoxid**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Vergleich mit weiteren Kandidaten im Bereich transparenter Keramiken das Material mit den vergleichsweise besten mechanischen Eigenschaften. Mikrokristallin gesinterte Keramiken zeigen eine Härte (HV10) im Bereich von  $>20 \text{ GPa}$ <sup>109, 123-127</sup> (Knoop Härte  $1.5\text{-}2.0 \text{ GPa}$ )<sup>30</sup>, eine Bruchfestigkeit im Bereich zwischen 600 und 800 MPa (für polierte Keramiken wurden Härten bis 1300 MPa berichtet<sup>128</sup>), ein E-Modul von 340-390 GPa und eine Bruchzähigkeit ( $K_{Ic}$ ) von  $3.5\text{-}5.2 \text{ MPam}^{-1/2}$ , abhängig von der Porosität und der Korngröße<sup>129-131</sup>. Den untersuchten Keramiken ist jedoch gemein, dass sie eine Dichte von 99-99.5% aufweisen und damit nicht transparent sind. Um Transparenz zu erzeugen, werden auch hier, wie beim MAS, hauptsächlich druckunterstützte Verfahren eingesetzt, die auch in diesem System zu Kornwachstum führen. Dies ist jedoch in diesem Materialsystem nachteilig, da  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unabhängig von der vorliegenden Phase ( $\alpha\text{-}\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ ) Doppelbrechung zeigt, welche die In-line Transmissivität nachhaltig negativ beeinflusst<sup>104, 105, 108</sup>. Abbildung 2-11 zeigt den Zusammenhang zwischen der Real-In-Line-Transmission (RIT) und der Korngröße<sup>104</sup>.

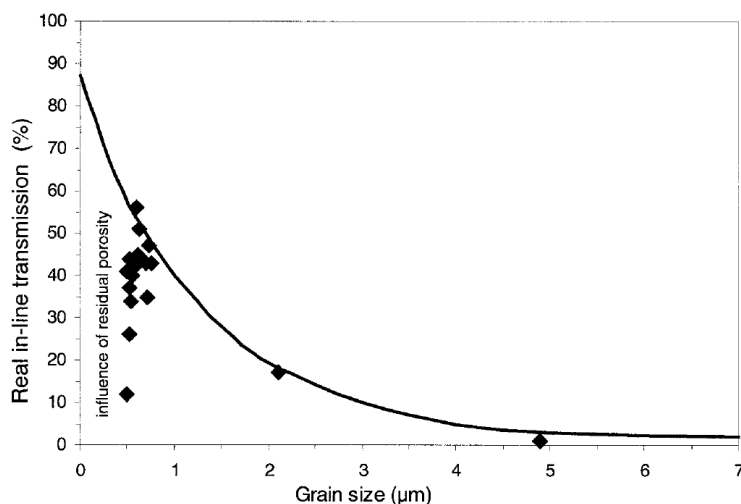


Abbildung 2-11: Abhängigkeit der Real-In-Line-Transmission von der Korngröße der gesinterten Keramik<sup>104</sup>. Die durchgezogene Linie zeigt die berechnete, maximale Transmission für eine dicht gesinterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramik. Durch Restporosität bei kleinen Korngrößen sinkt die RIT auf  $\sim 40\%$ .

Aus dieser Eigenschaftskombination hat sich ein Anwendungsgebiet ergeben, dass sich im Wesentlichen auf die Ausnutzung der mechanischen Eigenschaften fokussiert.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird überall da angewandt, wo entweder die Kombination aus relativ geringer Dichte mit hoher Härte genutzt wird (z.B. ballistische Anwendung), bei denen die herausragende Verschleißfestigkeit im Vordergrund steht (z.B. Prothesen, verschleißfeste Beschichtungen) oder wo es auf chemische Inertheit bei hohen Temperaturen ankommt (z.B. Katalysatorträger). Letztere Eigenschaft wird auch in einer der wenigen optischen Anwendungen ausgenutzt; so werden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Keramiken als Hülle für Leuchtmittel genutzt<sup>36</sup>. Der Vorteil dieser Anwendung in Bezug auf die optische Qualität besteht darin, dass derartige Hüllen a) sehr dünn ( $<0.8 \text{ mm}$ ) gefertigt werden und dass es b) in dieser Anwendung auf den Betrag der Total-In-Line-Transmission (TIT) (vs. RIT) ankommt, Streueffekte aus der Doppelbrechung also nicht ins Gewicht fallen. Bei dieser Anwendung ist MAS eher im Nachteil, da dieser bei hohen Temperaturen mit  $\text{Na}^+$ <sup>132</sup> oder einigen seltenen Erden<sup>133</sup> reagiert.

Argumentiert man auf der anderen Seite ausschließlich mit der optischen Performanz polykristalliner Keramiken im IR Bereich, so hat **Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )** die wohl besten Eigenschaften.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Keramiken wurden sowohl über konventionelles (HP) als auch via HIP Sintern hergestellt<sup>134, 135</sup> und finden mit einem Schmelzpunkt von  $\sim 2400^\circ\text{C}$  Anwendung als Feuerfestkeramik (z.B. für thermisch hoch belastete Fenster). Nd-dotierte  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Keramiken werden in Feststofflasern genutzt<sup>136</sup>. Wie MAS ist auch  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kubisch, Doppelbrechung spielt damit auch hier keine Rolle bei der Reduktion der In-Line-Transmission. Im Vergleich zu MAS (Bandlücke 7.7 eV, Transmissionsfenster 161 nm – 7000 nm), öffnet sich das Transmissionsfenster für  $\text{Y}_2\text{O}_3$  erst bei 225-260 nm (Bandlücke 4.7-5.5 eV<sup>137</sup>), es schließt aber erheblich später (8-9  $\mu\text{m}$ )<sup>138</sup>. Die entscheidenden Nachteile von  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Keramiken liegen (neben einer Dichte von 5.03 g/cm<sup>3</sup>) in deren mechanischen Eigenschaften. Mit einer Bruchfestigkeit von 95-150 MPa<sup>30, 36</sup>, einem E-Modul von 174-186 GPa<sup>139</sup> und einer Bruchzähigkeit von 0.7 MPam<sup>-1/2</sup><sup>36</sup> lässt sich polykristallin gesintertes  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kaum als Strukturkeramik einsetzen.

Kombiniert man beide Phasen, ergibt sich das in Abbildung 2-12 gezeigte binäre Phasendiagramm  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Neben einer orthorhombischen Phase in Perowskitstruktur (YAP) und einer monoklinen Phase (YAM) ergibt sich ein weiterer Kandidat für optische Anwendungen. (Nd-dotierter) **Y-Al-Granat (Nd:YAG)** wird vor allem für optische Anwendungen genutzt. Die am weitesten verbreitete Anwendung ist die als aktives Medium im Feststoff-Laser<sup>140, 141</sup>.

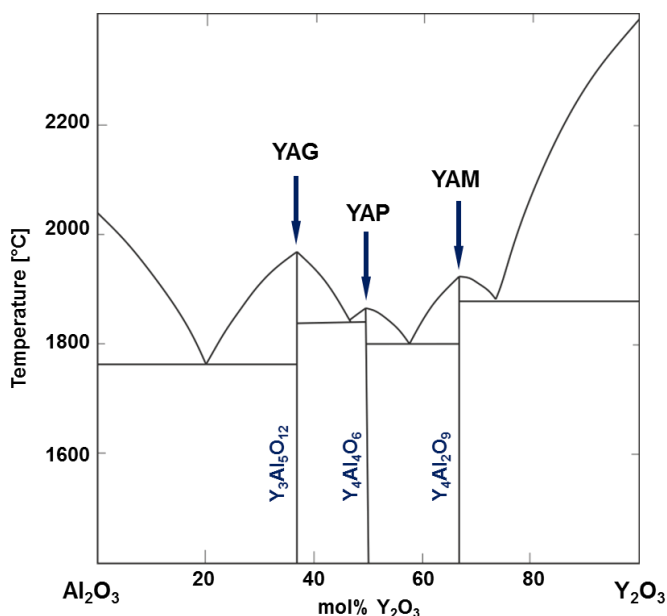


Abbildung 2-12: Binäres peritektisches Phasendiagramm zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Neben kubischem Y-Al-Granat (YAG) existieren in diesem System der orthorhombische Y-Al-Perowskit und eine monokline Y-Al Phase (YAM). Nachgezeichnet nach<sup>142</sup>.

Ausgehend von der Herstellung von Einkristallen mittels der Czochalski-Methode<sup>143</sup> ist man seit den späten 90ern auch in diesem Materialsystem auf polykristalline Keramiken umgestiegen<sup>144</sup>. Unter Nutzung hochreiner Ausgangsmaterialien werden Grünkörper von YAG-Keramiken kaltisostatisch (CIP) gepresst (98-196 MPa)<sup>143</sup> und bei hohen Temperaturen (1700-1900°C) unter Vakuum gesintert. Wichtig dabei ist eine lange Haltezeit (>20 h), um Korngrenzsegregationen abzubauen. So werden Keramiken mit Korngrößen um 50  $\mu\text{m}$  und einer Restporosität <0.02% hergestellt, die In-line Transmissionen >80% erreichen<sup>141</sup> und damit der Qualität von Einkristallen entsprechen.



Vergleichbar mit  $\text{Y}_2\text{O}_3$  findet auch YAG keine Anwendung als Strukturkeramik. Zum einen birgt die hohe Dichte von  $4.55 \text{ g/cm}^3$  keinen Vorteil gegenüber üblichen transparenten Materialien, zum anderen stehen die hohen Anforderungen YAG transparent zu sintern den vergleichsweise schlechten mechanischen Eigenschaften gegenüber. Mit einem E-Modul von 260-300 GPa, einer Bruchzähigkeit von  $1.2 \text{ MPam}^{-1/2}$  und einer Vickershärte von 12.8 GPa changiert YAG eher im unteren Mittelfeld der transparenten Keramiken<sup>30, 36, 143</sup>.

Im Phasendiagramm  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 2-13) existiert eine kubische Phase mit Spinell-Struktur der chemischen Zusammensetzung  $\text{Al}^{\text{IV}}_8\text{Al}^{\text{VI}}_{15}(\text{V}^{\text{VI}}_{\text{Al}})\text{O}_{27}\text{N}_5$ ,<sup>1</sup> ( $\text{AlN}:\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 9:5$ ), bekannt unter dem geschützten Handelsnamen **ALON**<sup>145</sup>.

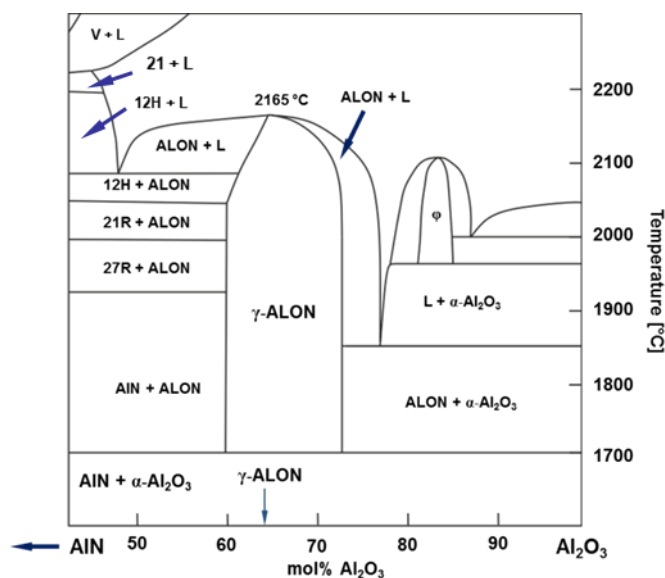


Abbildung 2-13: Ausschnitt des  $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasendiagramms. Nachgezeichnet nach<sup>145</sup>.

Gemessen an der *Kombination* der Eigenschaften ist ALON wohl die einzige transparent sinterbare Phase, mit gleichen, teils besseren mechanischen und optischen Eigenschaften als MAS.

ALON wurde 1959 erstmals postuliert<sup>146</sup> und in den 70ern erstmals synthetisiert<sup>147-153</sup>. 1982 wurde es markenrechtlich geschützt und durch Raytheon (heute Surmet Corporation) zur Anwendungsreife weiterentwickelt. Seitdem steht ALON fast ausschließlich für militärische Anwendungen, wie transparente Panzerung oder IR-transluzente Dome für wärme gesteuerte Waffensysteme, zur Verfügung<sup>154</sup>.

Die Herstellung erfolgt üblicherweise durch ein Reaktionssintern der Eduktphasen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlN}$ <sup>150, 151, 155, 156</sup>. Weitere Wege der Herstellung von ALON umfassen eine Gasphasenreaktion, unterstützt durch  $\text{AlCl}_3$ , die Reduktion und gleichzeitige Nitrifikation von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder eine ‚Oxynitritation‘ von metallischem Aluminium<sup>155</sup>. Beim Reaktionssintern wurden verschiedene Mechanismen identifiziert, die zu einer Verdichtung beitragen, darunter ein Lösungs- Wiederausscheidungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen und eine Verdichtung bei hohen Temperaturen durch eine transiente Flüssigphase. Letztere bildet sich bei Temperaturen  $>2100^\circ\text{C}$  bei einer leichten Verschiebung der Idealstöchiometrie um ca. 5 mol% in Richtung  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (siehe dazu das Phasendiagramm in Abb. 2-13)<sup>145</sup>,

<sup>1</sup> Römische Letter bezeichnen die O/N Koordination des Al,  $\text{V}^{\text{VI}}_{\text{Al}}$  bezeichnet eine 6-fach koordinierte Leerstelle auf einem Al Platz

<sup>155</sup>. Beim Abkühlen kristallisiert die vorhandene Restschmelze als AlON, ohne dass Sekundärphasen gebildet werden, die die Transparenz der Keramik beeinflussen. Es wird berichtet, dass Restporositäten in weiteren Schritten durch CIP, HP oder HIP Verfahren geschlossen werden<sup>145, 155, 157</sup>. Mit derartigen Verfahren ist man in der Lage, Keramiken mit In-line Transmissionen von 86% im sichtbaren Bereich und bis zu 91% im IR-Bereich zu produzieren. Mit einer Bandlücke von 6.2 eV reicht das Transmissionsfenster von 0.2  $\mu\text{m}$  im UV Bereich bis 5.2  $\mu\text{m}$  im IR-Bereich<sup>46, 158, 159</sup>.

Die mechanischen Eigenschaften entsprechen in den Größenordnungen denen des MAS (E-Modul 208-317 GPa, Bruchfestigkeit 319 MPa, Härte HV10 16-17 GPa, Bruchzähigkeit 1.4-3.9  $\text{MPa m}^{-1/2}$ )<sup>30, 36, 159, 160</sup>.

Den erheblichen Vorteilen, die AlON gegenüber MAS bezüglich der vollständigen Verdichtung hat, steht einzig die eingeschränkte Stabilität in stark oxidierender Umgebung gegenüber, bei der es zu einem Austausch von N und O bei Temperaturen über 1700°C kommt<sup>155</sup>.

In Abbildung 2-14 sind die Transmissionsfenster der beschriebenen Phasen grafisch dargestellt. Es wird deutlich, dass polykristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhebliche Nachteile im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts hat. Tabelle 2-6 stellt die mechanischen Eigenschaften der beschriebenen Phasen gegenüber.

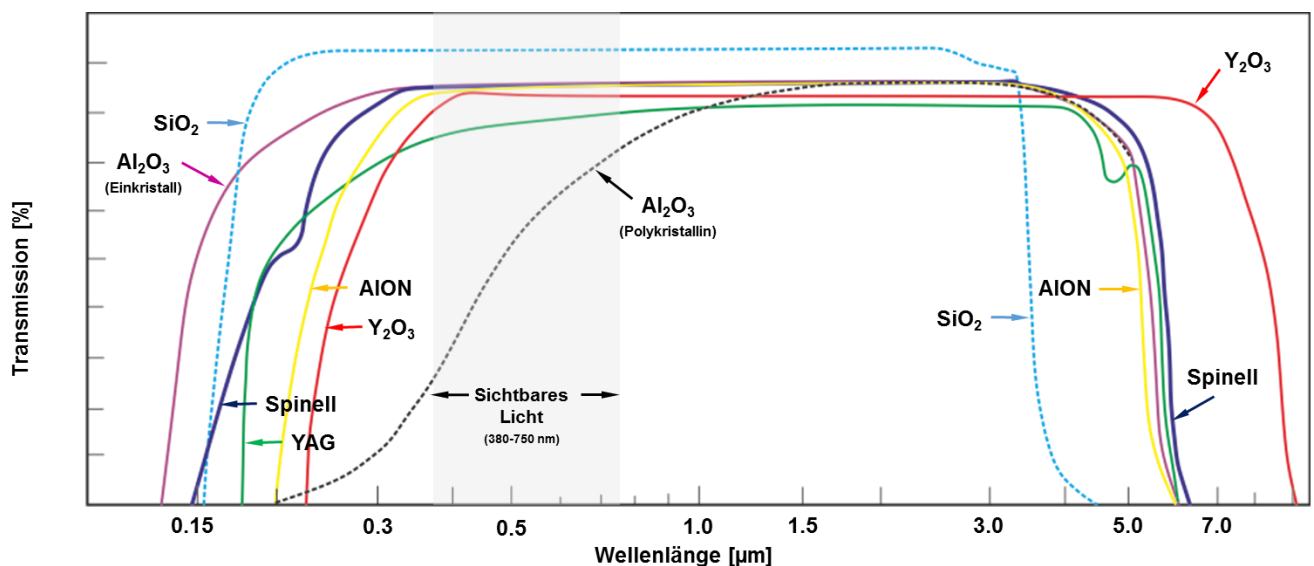


Abbildung 2-14: Grafische Darstellung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge. Deutlich wird der Nachteil des polykristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber dem Spinell; zur Einordnung ist die Transmission von  $\text{SiO}_2$  gezeigt, dessen Transmissionsfenster bereits bei  $\lambda=4 \mu\text{m}$  schließt. Nachgezeichnet und ergänzt nach<sup>36</sup>.

Tabelle 2-6: Tabellarische Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften der in Kapitel 2.6 beschriebenen Phasen. Es wird deutlich, dass polykristallin gesintertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhebliche Vorteile mit sich bringt; in Bezug auf die Eigenschaften sind Spinell und AlON als gleichwertig anzusehen.

Material	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte (HV10) [GPa]	Bruchfestigkeit [MPa]	E-Modul [GPa]	Bruchzähigkeit [MPa <sup>m-1/2</sup> ]
<b>Spinell</b>	3.58	12-16	140-210	260-310	1.4-2.0
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.68	>20	600-800	340-390	3.5-5.2
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.03	8.6-9.0 <sup>161</sup>	95-150	174-186	0.7
<b>YAG</b>	4.55	12.8	500 <sup>36</sup>	260-300	1.2
<b>AlON</b>	3.67	16-17	319	208-317	1.4-3.9

## 2.7. Sinterprozess und Sinterhilfsmittel

Erste Arbeiten zum Sinterverhalten von MAS begannen im Jahr 1969 durch Bratton et al.<sup>162-166</sup>. Insbesondere ab 1974 wurde hier auch versucht, Spinell transparent zu sintern<sup>167</sup>. Weiterführend folgten die Gruppen um P. Hing<sup>132</sup> und D.W. Roy<sup>168-170</sup>. Bei allen Arbeiten versuchte man das Optimum der Verdichtung über die Stöchiometrie der Ausgangspulver  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  in Kombination mit der Sintertechnik zu finden. Da die Bildung von MAS aus den Edukten  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einer Volumenzunahme von ca. 8% einhergeht<sup>92</sup>, ist die direkte Verdichtung zu einer Keramik mit transparenten Eigenschaften schwierig. Daher hat sich ein mindestens 2-stufiger Sinterprozess durchgesetzt<sup>32</sup>, bei dem in einem ersten Schritt MAS Ausgangspulver hergestellt wird, das in einem zweiten Schritt verdichtet wird. Für letzteren gibt es verschiedene Ansätze. Neben dem freien (drucklosen) Sintern<sup>167,171</sup>, bei dem Transparenz nur erreicht werden kann, wenn Ausgangsmaterialien höchster Reinheit genutzt werden, haben sich Hochdruck (HP)-Sinterverfahren etabliert, bei denen sich an ein druckloses Sintern eine heiß isostatische Verdichtung (HIP) anschließt<sup>6, 16, 30, 37, 58, 126</sup>. Beim HIP Prozess wird die Keramik mit einer bereits geschlossenen Porosität weiter verdichtet, indem durch Druckerhöhung ein zusätzlicher Faktor eingebracht wird, der die Kinetik des Sinterprozesses positiv beeinflusst. So entsteht bei diesem Verfahren ein Massentransport von Bereichen hoher mechanischer Spannungen (an Korngrenzen, Sinterhälsen) hin zu Bereichen niedriger mechanischer Spannungen (an Poren)<sup>21</sup>. Der dahinterstehende Prozess ist das diffusionsgesteuerte Kriechen, entweder entlang der Korngrenzen (Coble Creep) oder durch das Volumen der Einzelaggregate (Nabarro-Herring Creep). Es gilt zu bemerken, dass sich druckunterstützte Verfahren insofern positiv auf das Gefüge auswirken, als dass Kornvergrößerung unterdrückt wird<sup>21</sup>, was sich wiederum positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt<sup>22, 104, 109, 125, 126, 172-174</sup>. Um diesen Effekt auszunutzen gab es Versuche, bei extrem hohen Drücken und besonders niedrigen Temperaturen zu sintern. So haben beispielsweise Lu et al. eine nanokristalline MAS Keramik bei Temperaturen zwischen 500°C und 700°C und einem Druck von 2.0-5.0 GPa hergestellt. Bei 540°C und 3.7 GPa erzeugten sie eine transluzente Keramik mit

---

einer RIT von 50% bei einer Korngröße von 57 nm<sup>50</sup>. Übliche HIP Sinterregime nutzen Drücke zwischen 20 und 50 MPa und maximalen Temperaturen von 1400-1900°C<sup>59, 104, 175, 176</sup>.

Ursache für Kornvergrößerung bei hohen Temperaturen sind erhöhte Diffusionsraten. Neben dem Sintern bei niedrigen Temperaturen hat sich in den letzten Jahren mit der Field Assisted Sintering Technique (FAST), bzw. Spark Plasma Sintering (SPS)<sup>19, 20, 26, 51, 177, 178</sup> ein weiteres Verfahren etabliert. Bei diesem Sinterverfahren werden nicht die Temperaturen, sondern die Dauer, in denen das Material hohen Temperaturen ausgesetzt ist, verringert. Es wurde vermutet, dass sich mittels dieser Technik auch die Produktivität bei der Herstellung transparenter Keramiken erhöhen lässt, was beispielsweise ein Ausgangspunkt für die Industriekooperation war, die dieser Arbeit zugrunde liegt (siehe dazu Kapitel 3.1).

Der entscheidende Nachteil aller bisher beschriebenen Methoden ist, dass durch den Einsatz druckunterstützter Verfahren i) die Geometrie von MAS Bauteilen eingeschränkt wird und sich ii) die Sinterkinetik des reinen Spinells als ungeeignet darstellt, um in einem Hochdurchsatzverfahren MAS Bauteile kosteneffizient herzustellen. Dies entwickelte sich zu einem weiteren Forschungsgebiet, indem ab 1974 zunehmend versucht wurde, transparente MAS-Keramiken mithilfe von Sinterhilfsmitteln herzustellen. Nach ersten Ansätzen von Bratton et al.<sup>167</sup> Spinell mithilfe von CaO als Sinteradditiv zu verdichten, bekam die Forschung ab den frühen 90-igern mit der Erteilung des US Patents für IR-transluzente Fenster und Dome für Marschflugkörper an Roy et al. im Jahr 1990<sup>179</sup> erneuten Auftrieb. Seither konzentriert man sich verstärkt auf die Identifizierung geeigneter Sinterhilfsmittel. Zum Einsatz kamen beispielsweise LiF in Kombination mit CaCO<sub>3</sub><sup>2, 23</sup>, Kryolith (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)<sup>180</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>58</sup>, AlCl<sub>3</sub><sup>181, 182</sup> oder CaO<sup>183</sup>. Reines Lithiumfluorid als Sinterhilfsmittel wurde in der jüngeren Vergangenheit von 3 Autorengruppen bearbeitet. Neben Meir<sup>20</sup> et al., Villalobos et al.<sup>14, 40</sup> und Esposito<sup>15</sup> gehört die Gruppe um I.E. Reimanis, K. Rozenburg und H.-J. Kleebe<sup>3, 6, 24, 184</sup> dazu. Obwohl ein hoher experimenteller und analytischer Aufwand betrieben wurde, ist die grundlegende Interaktion zwischen MAS und LiF während des Sinterprozesses noch immer nicht geklärt. Im Laufe der letzten Jahre haben sich einige Hypothesen durchgesetzt, die nachzuweisen oder zu falsifizieren ein wesentlicher Ansatz dieser Arbeit ist. Diese Hypothesen werden ausführlich in Kapitel 4 vorgestellt.

### 3. Methoden

#### 3.1. Sinterprozess

Dieses Kapitel stellt die Methoden vor, mittels derer die bearbeiteten Proben gesintert und charakterisiert wurden. Der Schwerpunkt der Charakterisierung liegt in dieser Arbeit deutlich im Bereich der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und deren peripheren spektroskopischen Methoden (energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX), Elektronenenergie Verlustspektroskopie (EELS)). Komplementär wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgenbeugung (XRD) eingesetzt. Darüber hinaus stützen Messungen mittels optischer Absorptionsspektroskopie (ICP-OES) die experimentellen Ergebnisse.

Die Mehrzahl der untersuchten Proben wurde durch einen Industriepartner mittels der Field Assisted Sintering Technique (FAST) hergestellt.

Bei diesem druckunterstützten Verfahren wird die zum Sintern notwendige Energie nicht durch eine das Presswerkzeug umgebende Heizwendel eingebracht, vielmehr dient das Presswerkzeug selbst als Heizelement. Basierend auf der Ohm'schen Heizung, erwärmt sich das Presswerkzeug, indem ein elektrischer Strom hindurch geleitet wird. Abbildung 3-1 zeigt schematisch den Aufbau einer FAST-Anlage.

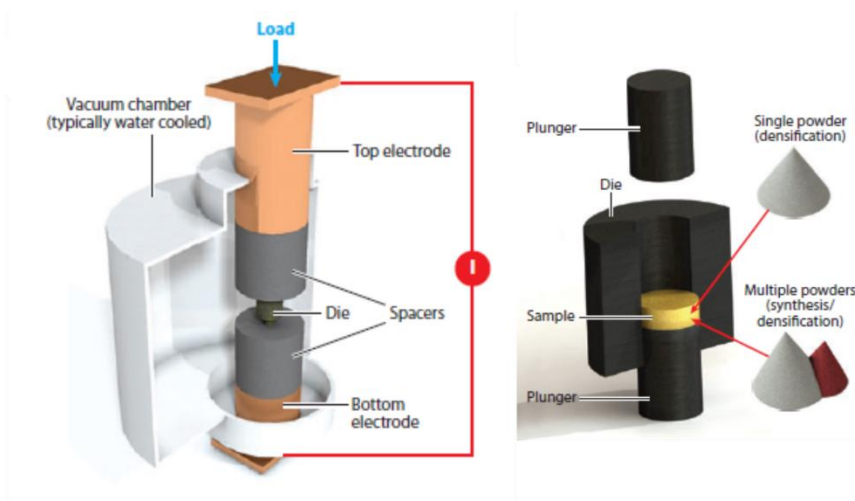


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer FAST Anlage<sup>185</sup>. Das zu sinternde Material wird zwischen zwei Kohlenstoffstempel (Plunger) eingebracht, welche durch Ohm'sche Heizung als Wärmequelle dienen. Dieser Aufbau befindet sich in einer Vakuumkammer, die typischerweise gekühlt wird, um Abkühlraten zu steuern.

Der bedeutende Unterschied zu konventionellen Sinterverfahren liegt in den erheblich höheren Heizraten. Während bei konventionellen Sinterverfahren (HP, HIP) Heizraten bis 50 K/min möglich sind<sup>185</sup>, werden mittels FAST Heizraten bis zu 1000 K/min erreicht<sup>185, 186</sup>. Durch diese hohen Heizraten sind bei nichtleitenden Materialien höhere Verdichtungsraten und höhere Enddichten möglich<sup>170</sup>. Ferner wirken sich hohe Heizraten positiv auf das Gefüge aus, da so ein Kornwachstum unterdrückt wird<sup>187, 188</sup>.

Die variablen Parameter einem Sinterprozess mittels FAST sind neben der Spannung, die sich im Bereich von 10-15 V bewegt, vor allem der aufgebrachte Druck und der durch das Presswerkzeug geleitete Strom im Bereich zwischen 1 und 10 kA. Dieser Strom wird in Form eines gepulsten Gleichstroms eingebracht<sup>189</sup> (Abb. 3-2). Mit dieser wird neben der Heizrate im Wesentlichen die Sinterdauer eingestellt. Es wird berichtet, dass die Frequenz der Pulse keinen Einfluss auf das Sinterergebnis hat<sup>189, 190</sup>.

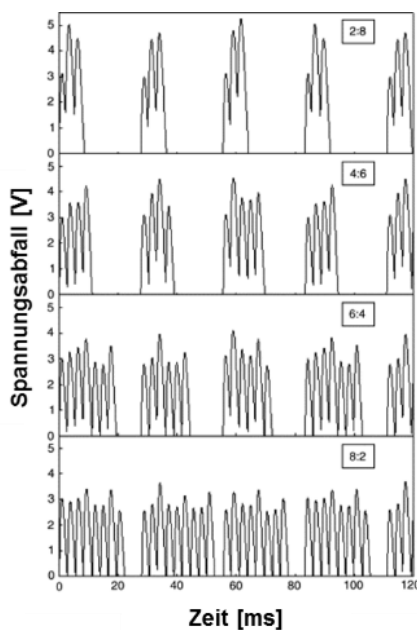


Abbildung 3-2: Darstellung verschiedener Pulsformen beim Sintern mittels FAST<sup>186</sup>. Die Unterschiede ergeben sich aus den „an“ zu „aus“ Zeiten (in ms).

Der eigentliche Effekt, der zur Verdichtung führt, wird immer noch diskutiert. Es gibt Hinweise, dass sich, ausgelöst durch das elektrische Feld, zwischen den Partikeln des zu sinternden Materials Lichtbögen entwickeln, die zu einer lokale Schmelzbildung führen und die mechanische Verdichtung fördern<sup>191, 192</sup>.

### 3.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) handelt es sich um eine auf die Untersuchung von Feststoffen beschränkte Methode, bei der ein Elektronenstrahl das Probenmaterial durchdringt und im durchstrahlten Volumen mit der Probe wechselwirkt. Diese Wechselwirkungen werden zur direkten Abbildung kristallografischer Eigenschaften, zur Abbildung von Gefügeeigenschaften und zur chemischen Charakterisierung genutzt.

Der Aufbau eines TEMs ähnelt dem eines Lichtmikroskops mit dem Unterschied, dass statt der in der Lichtmikroskopie verwendeten Glaslinsen, elektromagnetische Linsen eingesetzt werden. Für die ‚Beleuchtung‘ ersetzt eine Elektronen emittierende Kathode die Lichtquelle. In Abbildung 3-3 ist der Strahlengang eines TEMs im Abbildungs- und Beugungsmodus vereinfacht dargestellt.

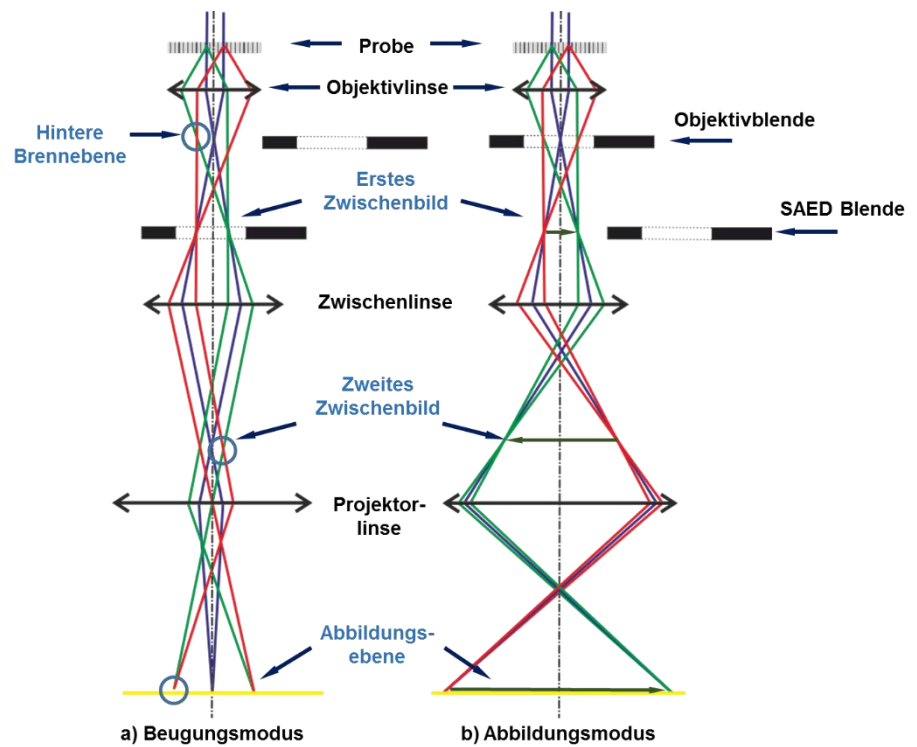


Abbildung 3-3: Vereinfachter Strahlengang des TEMs im (a) Beugungs- und (b) Abbildungsmodus. Der Unterschied besteht in der durch die Zwischenlinse übertragene Bildinformation, die (a) von der hinteren Brennebene oder (b) von der Bildebene der Objektlinse stammt. Nachgezeichnet und verändert nach<sup>193</sup>.

Ein Kondensorlinsensystem oberhalb der Probe (nicht gezeigt) kontrolliert die Geometrie und die Position des Elektronenstrahls vor dem Durchdringen der Probe. Je nach Anforderung wird ein paralleler (TEM, SAD) oder konvergenter Strahl (STEM, CBED, EDX) gewährleistet. Nach der Interaktion des Elektronenstrahls im Probenvolumen generiert die Objektlinse ein Zwischenbild, welches mit Hilfe des Projektorlinsensystems als reales Bild auf dem Leuchtschirm dargestellt wird. Die Besonderheit der TEM ist die gezeigte Zwischenlinse, mit deren Hilfe eine direkte Abbildung des Realraums oder des reziproken Raumes ermöglicht wird. Dies erfolgt durch die Änderung der Feldstärke der Zwischenlinse, infolge dessen die durch die Projektorlinse übertragene Bildinformation entweder aus der hinteren Brennebene (Beugungsmodus), kommt es zur direkten Abbildung des reziproken Raumes, mit deren Hilfe die kristallografische Informationen, wie Gitterparameter, Kristallstruktur, Orientierung oder die Größe der Einheitszelle erfasst werden. Durch Fokussierung der Zwischenlinse auf die Bildebene der Objektlinse (Abbildungsmodus) bewirkt man eine Abbildung im realen Raum mit den darin enthaltenen Informationen wie dem Gefüge, der Korngröße, der Verteilung evtl. Sekundärphasen oder enthaltener Kristallbaufehler<sup>194</sup>.

Bei der Bildentstehung werden zwei grundsätzlich verschiedene Kontrastarten der Amplituden- und der Phasenkontrast unterschieden. Beim Amplitudenkontrast differenziert man weiterhin den Orientierungskontrast vom Massen-/Dickenkontrast. Beide Kontrastarten werden durch das Einschieben einer Objektivblende (Abbildung 3-4b) erzeugt oder zumindest deutlich verstärkt. Für den



Orientierungskontrast wählt man mittels der Objektivblende den Primärstrahl im Beugungsbild aus und nutzt ausschließlich die darin enthaltenen Informationen zur Abbildung im Realraum. Ist die Zonenachse des untersuchten Kristallits parallel zum Elektronenstrahl orientiert, kommt es zur Bragg-Beugung. Abgebeugte Elektronen werden durch die Objektivblende ausgeblendet, die Informationen dieser Elektronen fehlen in der Realraumabbildung, der abgebildete Bereich wird dunkel. Der gleiche Effekt tritt ein, wenn Elektronen im Kristall gestreut werden, stark streuende Bereiche (durch hohe Ordnungszahl oder große Probendicke) werden ausgeblendet, auch diese Bereiche erscheinen dunkel. Durch die Auswahl der zur Bildentstehung beitragenden Beugungsreflexe kann analog Abbildung 3-4 zwischen Hell- und Dunkelfeldabbildung unterschieden werden. Für eine Hellfeldabbildung wird der direkte Strahl genutzt, für Dunkelfeldabbildungen wird die Objektivblende auf dem Beugungsreflex einer (oder mehrerer) Ebenenscharen zentriert. In diesem Fall wird nur die Information aus dieser Ebenenschar zu Abbildung genutzt.

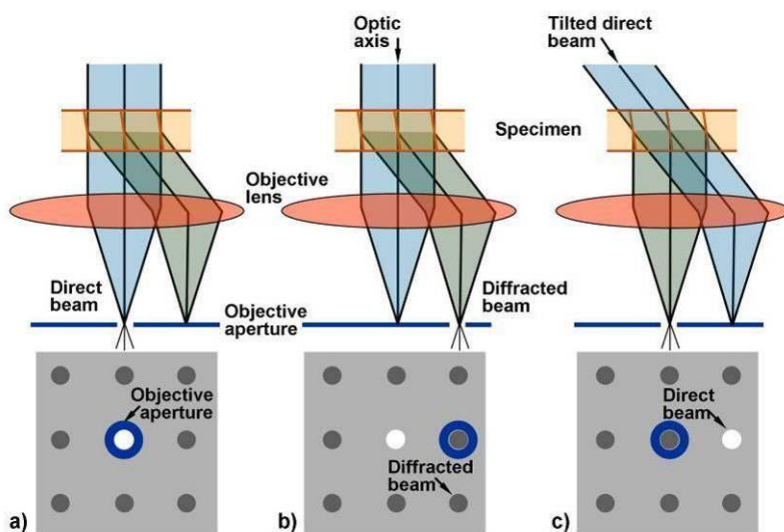


Abbildung 3-4: Prinzipskizze der Entstehung von Hell- und Dunkelfeldabbildung<sup>194</sup>. Neben der (a) Hellfeldabbildung unterscheidet man (b) off-Axis Dunkelfeld- und (b) on-Axis Dunkelfeldabbildungen. Der Vorteil letzterer ist mit einer kleineren sphärischen Aberration (=Linsenfehler) begründet.

Der Phasenkontrast entsteht durch eine Phasenverschiebung des Elektronenstrahls entlang der, den Elektronenstrahl beeinflussenden Atomsäulen. Mathematisch lässt sich dies durch die *Specimen Function* (Gleichung 3-1) beschreiben.

$$f(x, y) = A(x, y) \exp(-i\varphi_t(x, y)) \quad \text{Gl. 3-1}$$

Der Term  $A(x, y)$  bezieht sich auf den Amplitudenkontrast und kann für hoch auflösende Abbildungen gleich eins gesetzt werden. In dieser Gleichung ist der rechte Term, speziell die Variable  $\varphi_t$ , der die Phasenverschiebung des Elektronenstrahls bei Durchtritt durch die Probe beschreibende Teil.

Für ein Modell, welches die Probe an sich als eigene Phase beschreibt und unter der Annahme einer sehr dünnen Probe verändert sich Gleichung 3-1 zur *Weak Object Phase Approximation*



$$f(x, y) = 1 - i\sigma V_t(x, y) \quad \text{Gl. 3-2}$$

mit  $\sigma$  der Interaktionskonstante und  $V_t$  dem durchstrahlten Volumen.

Nach dem Einsetzen von Gleichung 3-2 in die *Image Function*  $g(r)$  (Gl. 3-3)

$$g(r) = \int f(r')h(r-r')dr' = F(r) \otimes h(r-r') \quad \text{Gl. 3-3}$$

und einiger mathematischer Umformungen, die den korrespondierenden Lehrbüchern<sup>193, 195-197</sup> entnommen werden können, kommt man zur Intensitätsverteilung  $I$  (Gl. 3-4) im entstehenden Hochauflösungsbild

$$I = 1 + 2\sigma V_t(x, y) \otimes \sin(x, y) \quad \text{Gl. 3-4}$$

und weiter zur *Objective Lens Transfer Function*

$$T(u) = E(u)A(u)2\sin\chi(u) \quad \text{Gl. 3-5}$$

mit  $u$  der Raumfrequenz,  $E(u)$  der Dämpfungsfunktion,  $A(u)$  der Aperturfunktion und  $\chi(u)$  der eigentlichen Phasenverschiebung, die, wie in Gleichung 3-6 gezeigt, vom Defokus  $\Delta f$  und der sphärischen Aberration  $C_s$  der Objektivlinse abhängig ist.

$$\chi = \pi\Delta f\lambda u^2 + \frac{1}{2}\pi C_s\lambda^3 u^4 \quad \text{Gl. 3-6}$$

Trägt man  $\sin\chi(u)$  gegen die Raumfrequenz  $u$  [1/Å] auf, ergibt sich die in Abbildung 3-5 gezeigte Kontrasttransferfunktion.

Der Bereich zwischen den ersten beiden Nulldurchgängen von  $\sin\chi(u)$  wird als *Pass-Band* null-ter Ordnung bezeichnet und kennzeichnet den Bereich, in dem die der Raumfrequenz  $u$  zugeordneten Bildinformation rein intuitiv ausgewertet werden kann; d.h. dass die entsprechenden Atompositionen den negativen Kontrastmaxima entsprechen. Die Lage des ersten Nulldurchgangs bestimmt das Auflösungsvermögen eines TEMs und berechnet sich nach

$$d_{\min} = 0.66(C_s\lambda^3)^{1/4}. \quad \text{Gl. 3-7}$$

Dieses ist damit durch den Betrag der sphärischen Aberration und der genutzten Beschleunigungsspannung limitiert.

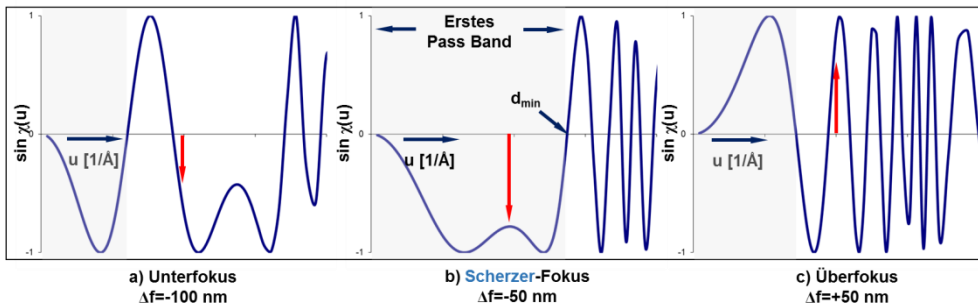
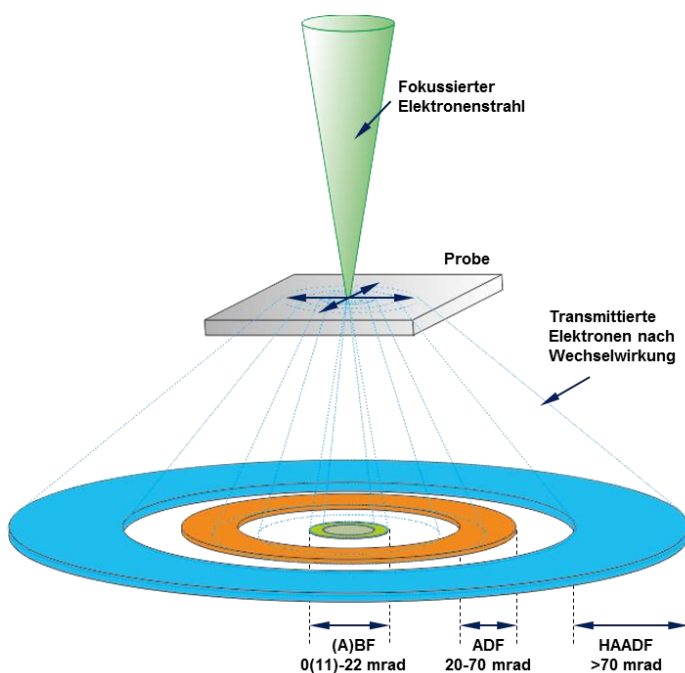


Abbildung 3-5: Graphische Darstellung der Kontrasttransferfunktion für die Abbildung im a) Unterfokus, b) Scherzer-Fokus<sup>194</sup> und c) Überfokus. Im Bereich von  $\sin\chi(0)$  und  $\sin\chi(u) = 0$  (dem Pass Band 0-ter Ordnung) sind HRTEM-Aufnahmen intuitiv interpretierbar;  $d_{\min}$  kennzeichnet die Auflösungsgrenze eines TEMs. Es wird deutlich, dass außerhalb des Scherzer-Fokus i) das Pass Band erster Ordnung immer kleiner wird und dass sich ii) die Kontraste für ein gegebenes  $u$  umkehren.

Zusätzlich zu den beschriebenen Abbildungsmethoden mit einem stationärem (parallelen) Elektronenstrahl kann dieser, analog zur Rasterelektronenmikroskopie, mittels Ablenkspulen über einen Bereich der Probe in einem Raster bewegt werden (Scanning Transmission Electron Microscopy – STEM). Auch dabei wechselwirken die transmittierenden Elektronen mit dem durchstrahlten Probenvolumen; detektiert werden hauptsächlich Streueffekte. Das Maß der Streuung an den Kernen in der Probe ist dabei von der mittleren Ordnungszahl des durchstrahlten Bereiches abhängig und nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Die Signalaufnahme erfolgt mittels ringförmiger Detektoren, die sich unterhalb der Probe befinden. Je nach Radius der Detektoren unterscheidet man Bright Field (BF, 0-22 mrad) von Annular Dark Field (ADF, 22-70 mrad) und High Angle Annular Dark Field (HAADF, >70 mrad) Aufnahmen (Abb. 3-6).



Mit dieser Methode ist es möglich, eine Verteilung von schweren und leichten Elementen im abgebildeten Probenbereich qualitativ darzustellen.

Abbildung 3-6: Funktionsprinzip des STEM. Leichte Elemente werden mittels des BF-Detektors abgebildet, für schwere Elemente wird die HAADF-Abbildung genutzt.

Die Qualität der Abbildung ist für beide Modi von der Korrektur der Linsenfehler abhängig<sup>198</sup>. Neben dem Astigmatismus der Linsen, der entsteht, wenn das Magnetfeld in der elektromagnetischen Linse nicht konzentrisch ist und der durch nachgeschaltete Stigmatoren (Zylinderlinsen) korrigiert wird, können bei Geräten der neusten Generation auch die Beiträge der chromatischen ( $C_c$ ) und sphärischen ( $C_s$ ) Aberration korrigiert werden<sup>199, 200</sup>.

Für die Abbildung im STEM Modus bedeutet dies, dass der einfallende, konvergente Elektronenstrahl durch Korrektur des Kondensorlinsensystems auf einen Sondendurchmesser  $< 0.5 \text{ \AA}$  fokussiert werden kann und somit die direkte Abbildung von Atomsäulen, wie auch deren chemische Analyse möglich wird<sup>201</sup>.

Die Einführung eines vierten STEM Abbildungsmodus, bei dem der zentrale Winkelbereich der BF Abbildung abgeschattet wird (Annular Bright Field, ABF, 11-22 mrad)<sup>202</sup> ermöglicht heutzutage, in

Kombination mit der Korrektur der sphärischen Aberration, die direkte Abbildung leichtester Elemente ( $\text{H}^{203}$ ,  $\text{Li}^{204}$ ,  $\text{B}^{205}$ ,  $\text{O}^{202}$ ). Voraussetzung dafür ist, dass diese Elemente geordnet im Kristallgitter eingebaut sind<sup>205</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit verschiedenen TEMs gearbeitet; alle wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben.

Ein **CM 20** (FEI, Eindhoven, Niederlande) wurde für erste Überblicksuntersuchungen und die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) genutzt. Der Vorteil dieses Gerätes liegt in der geringen Strahlstromdichte auf der Probe, was Artefakte verhindert, indem die Probe nicht durch den Elektronenstrahl zerstört wird. Für die konventionelle TEM und zur Elektronenbeugung wurde ein **JEM 2100** (JEOL, Tokyo, Japan) genutzt. Die sphärische Aberration ( $C_s$ ) beträgt bei beiden Geräten ca. 2.2 mm, die Auflösung (TEM) beträgt 2.2 Å und beide Geräte sind mit STEM Einheiten und EDX Detektoren ausgestattet.

Höchstaufgelöste STEM Untersuchungen wurden mit einem **JEM ARM 200F** (JEOL, Tokyo, Japan) durchgeführt, welches mit einem  $C_s$ -Korrektor für das Kondensorsystem und Detektoren für (A)BF und HAADF Abbildungen ausgestattet ist (Auflösung: 0.8 Å (STEM), 1.9 Å (TEM)). Darüber hinaus bietet es die Möglichkeit der atomar aufgelösten chemischen Analyse mittels EDX (JED 2300T, JEOL, Tokio, Japan) und Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) (Enfina, Gatan, Pleasanton, USA).

### 3.3. Bildsimulation

Mit Hilfe der Simulation von STEM Bildern wurde versucht, die grundsätzliche Abbildbarkeit von Lithium im MAS Gitter zu prüfen. Dazu wurden in einem ersten Schritt mittels der Freeware ‚Visualisation for Electronic and Structural Analysis‘ (VESTA)<sup>206</sup> Modelle der Elementarzelle des MAS gebaut und entsprechend modifiziert, indem  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  auf verschiedenen Positionen mit  $\text{Li}^+$  ersetzt wurden. Abbildung 3-7 zeigt exemplarisch eine Elementarzelle des MAS in der (leicht verkippten) [110]-Orientierung, bei der das  $\text{Mg}^{2+}$  auf einer 1/8, 1/8, 1/8 Position durch  $\text{Li}^+$  ersetzt wurde.

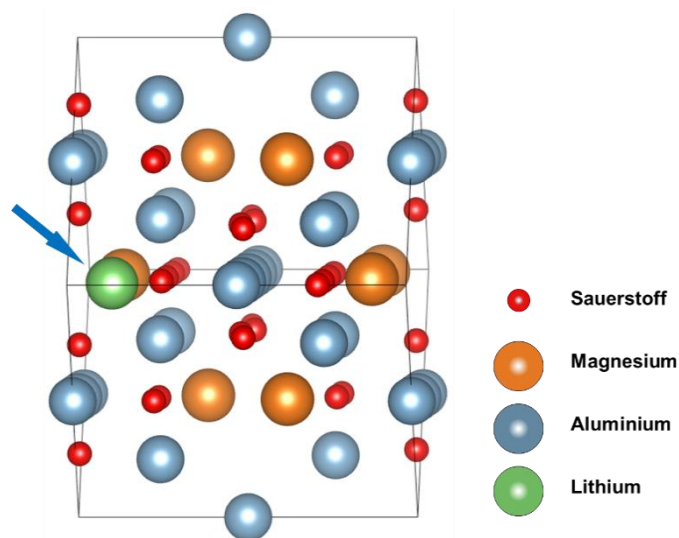


Abbildung 3-7: Modell der Elementarzelle des MAS in [110]-Orientierung. Mittels VESTA wurde ein  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Li}^+$  ersetzt.

Ein solches Modell dient als Basis, um mittels des Programms ‚Quantitative Scanning Transmission Electron Microscopy‘ (QSTEM)<sup>207</sup> HAADF und ABF Bilder zu simulieren. QSTEM nutzt den Multi-Slice Ansatz zur Berechnung der Vorwärtsstreuung der Elektronen. Dazu wird i) die Elementarzelle in ‚Schichten‘ senkrecht zum Elektronenstrahl zerlegt, ii) für jede dieser Schichten deren lokales Potential auf ein Phasengitter projiziert und iii) die Beugungs- und Streueffekte für jedes Elektron an jeder Stelle berechnet, um diese Parametern (Elektronen-Trajektorien) auf die jeweils nächste Schicht in der Zelle einwirken zu lassen (Abb. 3-8).

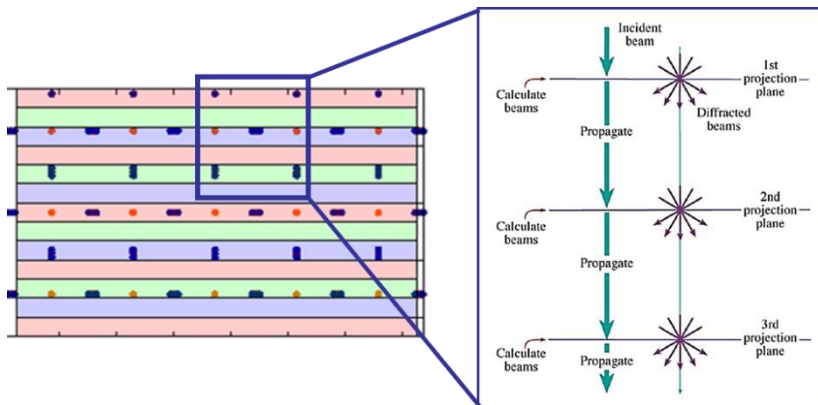


Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des Multi-Slice Ansatzes. QSTEM unterteilt den zu simulierenden Bereich der Elementarzelle in einzelne Schichten, wobei jede dieser Schichten einer Atomlage entspricht. Anschließend wird der Pfad des Elektrons von einer Schicht zur jeweils nächsten berechnet<sup>193</sup>.

Nach dem Durchlauf von n definierten Schichten wird die Intensitätsverteilung in der Abbildungsebene dargestellt. Durch Auswahl der (Streu-) Winkelbereiche können so HAADF (Abb. 3-9), BF oder ABF Abbildungen erzeugt werden.

Um eine direkte Korrelation der Simulation mit experimentellen Daten zu gewährleisten, ist es von entscheidender Bedeutung, dass nicht nur die zur Abbildung genutzten Winkelbereiche ausgewählt werden, vielmehr müssen sämtliche weiteren Parameter der experimentellen Aufnahme (Sondendurchmesser, Fokus, sphärische und chromatische Aberration, Astigmatismus etc.) bestimmt und in die Simulation übertragen werden.

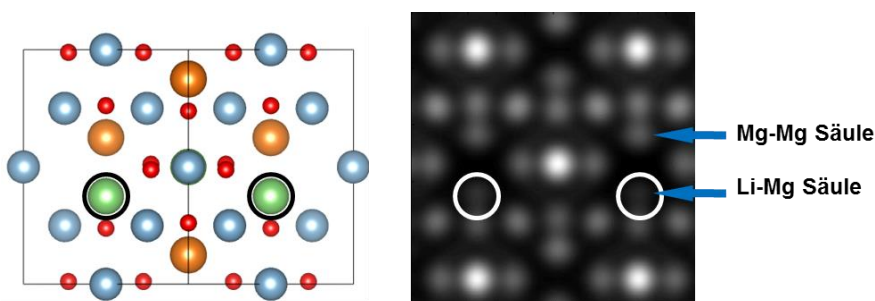


Abbildung 3-9: Simulierte HAADF Abbildung eines MAS-Gitters in [110] Orientierung. Die Substitution von  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Li}^+$  führt zu einer direkt interpretierbaren Kontrastveränderung auf der entsprechenden Position.

### 3.3.1. Probenpräparation

Eine State-of-the-Art TEM setzt Proben voraus, die in erster Linie dünn genug ( $<80$  nm) aber auch elektrisch leitend und frei von Artefakten sind. Je dünner die Probe ist, desto höher ist der Anteil rein elastisch gestreuter Elektronen und desto physikalisch nachvollziehbarer sind die Ergebnisse.

Insbesondere der Aspekt der artefaktfreien Präparation ist eine Herausforderung und es muss ein gewisser Aufwand betrieben werden, um sicherzustellen, dass die beobachteten Strukturen materialspezifisch sind. Dazu wurde das Material auf verschiedene Weise präpariert und die Ergebnisse verglichen. Neben der klassischen Präparation gedimpelter Vollproben, wurden Dünnschliffe, Pulver und elektronentransparente Keile präpariert.

Die ersten beiden Verfahren erfordern einen zweiten Präparationsschritt, bei dem das Material in einer Ionenätzanlage (Abb. 3-10) mit ionisiertem Argon beschossen wird. Dadurch wird Material von der Probenoberfläche abgetragen, solange bis die Probe elektronentransparent ist. Das Maß der Schädigung der Probe korreliert eng mit dem gewählten Einfallswinkel und der angelegten Beschleunigungsspannung der Argon-Ionen. Neben der Variation dieser Parameter wurde mit verschieden stark fokussierten  $\text{Ar}^+$ -Strahlen gearbeitet.

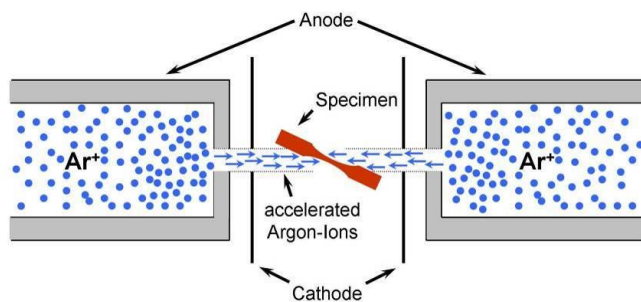


Abbildung 3-10: Schematischer Aufbau einer Ionenätzanlage<sup>194</sup>. Beschleunigte  $\text{Ar}^+$ -Ionen treffen unter einem definierten Winkel auf die Probe und bewirken einen Materialabtrag.

Eine weitere Möglichkeit der Probenpräparation besteht wie erwähnt in der Herstellung eines elektronentransparenten Keils unter Zuhilfenahme eines Tripod Polishers (Allied High Tech Products, Rancho Dominguez, USA). Diese Methode kommt ohne eine Nachbehandlung mit Argon aus, erfordert jedoch ein Höchstmaß an Präzision.

Nach dem Vergleich der Methoden wurde die Herstellung von Dünnschliffen als Standardmethode benutzt. Das Ausgangsmaterial wurde auf eine Dicke von 15-20  $\mu\text{m}$  geschliffen, poliert und anschließend auf einem Mo-Grid (Plano, Wetzlar, Deutschland) befestigt (Endfest 2000, Uhu, Bühl, Deutschland). Der große Vorteil dieses Verfahrens ist, dass sich so überdurchschnittlich große Probenbereiche elektronentransparent präparieren ließen, was der mikrostrukturellen Charakterisierung entgegen kam. Der eher nachteilige Prozess des Ionenätzens (Duomill, Modell 600, Gatan, Pleasanton, USA, Precision Ion Polishing System (PIPS), Gatan, Pleasanton, USA; RES 101, Leica EM, Wien, Österreich) wurde durch die Wahl kleiner Beschleunigungsspannungen und flacher Winkel minimiert.

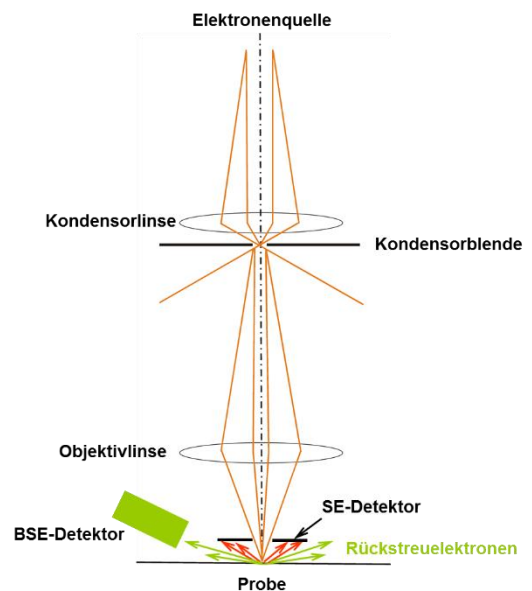
Die Ausgangspulver wurden in Ethanol dispergiert und anschließend auf C-beschichtetes Cu-Netze aufgebracht. Zum Vergleich wurden nicht dispergierte Proben hergestellt, um den Einfluss des Dispersionsmittels zu untersuchen, ein Unterschied wurde nicht beobachtet.

Nach dieser Behandlung wurden alle Proben mit Kohlenstoff bedampft (Edwards Auto 306, London UK), wodurch eine Aufladung unter dem Elektronenstrahl vermieden wird.

### 3.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops (REM) beruht darauf, dass die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert wird, wobei es zu Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit der Probenoberfläche kommt. Das Resultat der Interaktion wird mittels verschiedener Detektoren aufgezeichnet und elektronisch zu einer Abbildung der Probenoberfläche verarbeitet. In Abbildung 3-11 ist der Strahlengang eines REMs schematisch dargestellt.

Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des Strahlengangs im REM. Die vom Elektronenstrahl induzierten Wechselwirkungen mit der Probe (Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE) und Röntgenquanten) werden mittels Detektoren erfasst und zu einem Bild weiterverarbeitet.



Die direkt oder indirekt zur Abbildung genutzten Elektronen werden in einer Kathode erzeugt. Üblicherweise werden beim REM Feldemissionskathoden (FEG) genutzt, bei denen die Elektronen mittels einer Saugspannung aus der Spitze der Kathode emittiert werden.

Analog zum TEM dient das darauf folgende Kondensorlinsensystem zu einer ersten Fokussierung des Elektronenstrahls. Die unter den Ablenkspulen befindliche Objektivlinse dient der weiteren Fokussierung des Strahls, der mithilfe von Ablenkspulen über die Probe gerastert wird. Es werden zwei Effekte zur Bildentstehung herangezogen. Trifft der Elektronenstrahl die Probenoberfläche, wird ein Teil dessen, in Abhängigkeit der (mittleren) Ordnungszahl des bestrahlten Materials, zurück gestreut. Dieser Effekt ist umso stärker, je höher die Ordnungszahl der bestrahlten Atome/Ionen ist. Dies wird zur Abbildung chemischer Kontraste genutzt, indem die Position des Strahls mit der Intensität des Signals kombiniert wird (Rückstreuabbildung).

Ein davon abweichendes Signal entsteht, wenn der Elektronenstrahl in die Probenoberfläche eindringt, wobei die Energie der Elektronen ausreicht, um im Material Sekundärelektronen auszuschlagen, die, sofern sie nahe der Oberfläche der Probe entstehen, die Probe verlassen können und von einem zweiten Detektor, der sich direkt über der Probenoberfläche befindet, registriert werden. Aufgrund der geringen Energie von Sekundärelektronen erfolgt die Emission ausschließlich aus der obersten, ca. 5 nm dicken Schicht der Probe.



In Abhängigkeit der benutzten Beschleunigungsspannung (5-30 kV), des Durchmessers des Elektronenstrahls (Spot Size) und der Qualität des Vakuums kann so eine laterale Auflösung von ca. 1 nm erreicht werden

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit zwei Geräten gearbeitet. Ein **Quanta 200F** (FEI, Eindhoven, Niederlande) ausgestattet mit einem EDX Detektor (Genesis 2000, EDAX/AMETEK, Wiesbaden, Deutschland) wurde für Überblicksaufnahmen genutzt, hoch aufgelöste Abbildungen sind mit einem **JEM 7600F** (JEOL, Tokyo, Japan) entstanden.

### 3.5. Röntgendiffraktometrie (XRD)

Methoden der Röntgenbeugung wurden für die Phasenbestimmung an Modellsystemen genutzt. Als komplementäre Methode zur REM (morphologische und chemische Informationen) wurden Untersuchungen an Proben vorgenommen, die im Rahmen einer BSc. Arbeit untersucht wurden.

Die Geometrie der Modellproben (siehe dazu Kapitel 5.3.2) und die potentielle Notwendigkeit weiterer Untersuchungen (TEM) hat es nicht erlaubt mit Methoden der Pulverdiffraktometrie zu arbeiten. Stattdessen wurden die Proben zerstörungsfrei, im streifenden Einfall (Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD) gemessen.

Während beim konventionellen XRD üblicherweise in der Bragg-Brentano Geometrie gemessen wird, bleiben bei GIXRD der Winkel des einfallenden Röntgenstrahls und der Winkel zwischen Probe und einfallendem Strahl statisch, nur der Detektor wird um den Winkel  $2\theta$  bewegt (Abb. 3-12). Zusätzlich rotiert die Probe in der Schichtebene, um möglichst viele Ebenenscharen in Bragg-Bedingung zu bringen.

Bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$ , der monochromatischen Röntgenstrahlung, befindet sich nun immer diejenige Netzebenenchar in Reflexionsstellung, die gerade die Bragg'sche Gleichung (Gln. 3-8) erfüllt.

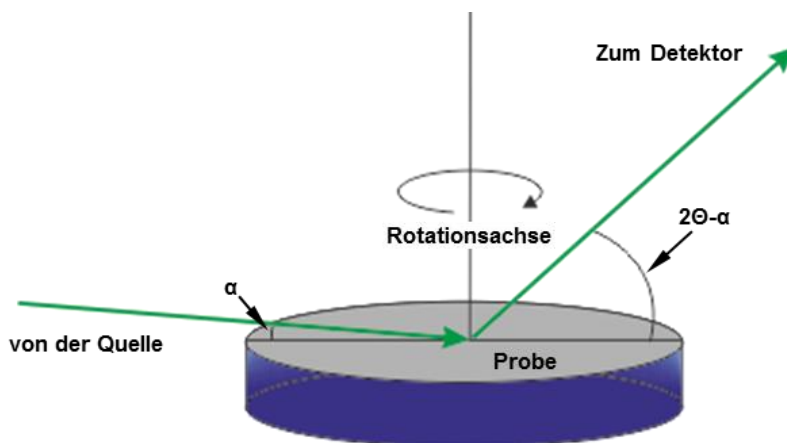


Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Messgeometrie für GIXRD. Monochromatische Röntgenstrahlung trifft unter einem definierten Winkel  $\alpha$  ( $4-8^\circ$ ) auf die Probe, gebeugte Röntgenstrahlung wird mit einem Detektor erfasst, der um  $2\theta-\alpha$  bewegt wird.

---

Mit Hilfe des Detektors lässt sich sowohl der jeweilige Glanzwinkel  $\Theta$ , als auch die zugehörige Intensität der Reflexe bestimmen. Aus den Glanzwinkeln  $\Theta$  können mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta \quad \text{Gl. 3-8}$$

die zugehörigen Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  berechnet werden<sup>208</sup>. Ein so erhaltener Satz von Netzebenenabständen ist für jede Phase charakteristisch und kann zu deren Identifizierung verwendet werden. Es wurde mit einem **Seifert PTS 3003** (GE Inspection Technologies GmbH, Alzenau, Deutschland) Diffraktometer gearbeitet, das  $\text{Cu}_{K\alpha}$  Strahlung ( $\lambda = 1.57 \text{ \AA}$ ) nutzt.



## 4. Stand der Forschung für den Sintermechanismus im System MAS-LiF

Wie in Kapitel 2.7 erwähnt, haben sich im Laufe der letzten Jahre einige Hypothesen durchgesetzt, auf welche Weise LiF mit MAS während des Sinterprozesses interagiert. Um diese Postulate zu prüfen, wurde das angewandte Sinterregime an geeigneten Stellen unterbrochen und Proben gezogen (Abbruchzyklen). Parallel wurden Modellsysteme hergestellt, um die nachfolgend aufgeführten Annahmen zu verifizieren und daraus ein Modell für die Interaktion zwischen LiF und MAS zu entwerfen.

Das exakte Sinterregime entstammt dem industriellen Prozess und unterliegt der Vertraulichkeit, Abbildung 4-1 zeigt den Ablauf des Sinterprozesses schematisch.

### 4.1. Temperaturfenster

Der Herstellungsprozess kann in drei Bereiche gegliedert werden, die jeweils einzeln detailliert untersucht wurden.

Im niedrigen Temperaturbereich bis **900°C** wird angenommen, dass das Ausgangsmaterial durch **Benetzung der Korngrenzen** und dadurch verbessertem Korngrenzgleiten verdichtet wird, in einem mittleren Temperaturfenster (**900°C-1100°C**) werden Umlösungsprozesse unter **Mitwirkung transienter Phasen** erwartet und bei erhöhten Temperaturen (**1100°C-1650°C**) wird die finale Verdichtung durch **Kornwachstum** angenommen.

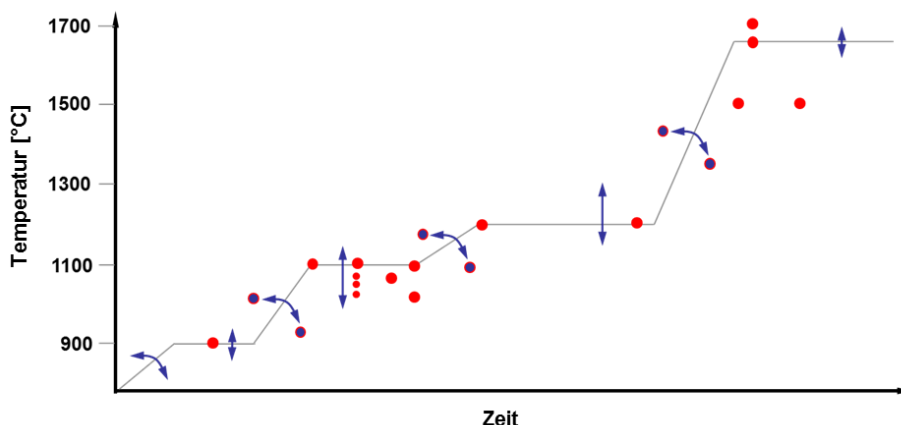


Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Sinterregimes. Unterbrochen von verschiedenen Haltezeiten wurden die Proben sukzessive auf 1650°C erwärmt. Rote Punkte markieren die Stellen, an denen der Prozess unterbrochen und Proben gezogen wurden. Blaue Pfeile markieren die Variation des Sinterzyklus.

#### 4.1.1. Verdichtung bei niedrigen Temperaturen

LiF geht ab einer Temperatur von 845°C in die Schmelzphase über und verteilt sich, getriggert durch ein gutes Benetzungsverhalten<sup>20</sup>, an den Korngrenzen. Im niedrigen Temperaturbereich kann der Sintervorgang so als Flüssigphasensintern mit transienter Flüssigphase beschrieben werden, welches zunächst die Partikelumordnung erleichtert. Es kommt zu einer verbesserten Verdichtung im Frühstadium (early stage densification) und das Sinterhilfsmittel wird homogen in der Probe verteilt.

Rozenburg et al. zeigen mittels Differenzieller Thermo-Kalorimetrie (DTA) den endothermen Schmelzvorgang an einem Modellsystem mit 40 Gew. % LiF bei 840°C (Abb. 4-2) <sup>3</sup>.

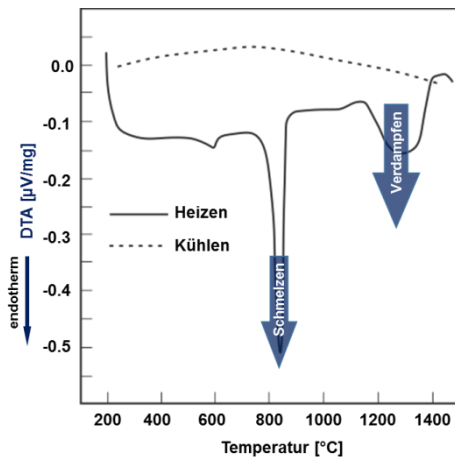


Abbildung 4-2: Differenzielle Thermo-Kalorimetrische Messungen an MAS mit 40 Gew.% LiF. Bei 845°C schmilzt LiF auf, dieser Vorgang bewirkt ein auf einen endothermen Vorgang hindeutendes Signal. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>3</sup>.

Wird die Temperatur im Sinterregime erhöht, kommt es zur Phasenreaktion dieser Flüssigphase; das an den Korngrenzen befindliche LiF wird schrittweise aus dem System entfernt. Daraus resultieren nicht benetzte Korngrenzen bei erhöhten Temperaturen.

Die Tatsache, dass LiF tatsächlich aus dem System entfernt wird, wurde mittels Thermo-Gravimetrie gezeigt <sup>184</sup>. In Abbildung 4-3 sieht man einen deutlichen Massenverlust ab einer Temperatur >1000°C. Da für diese Untersuchung 40 Gew. % LiF zugegeben wurde und die gemessene Probe nach dem Heizen auf 1400°C noch 60 Gew. % der Ausgangsmasse aufwies, geht man davon aus, dass alles LiF die Probe verlässt.

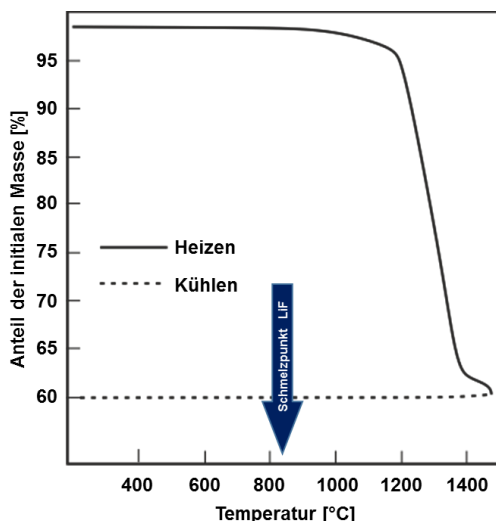
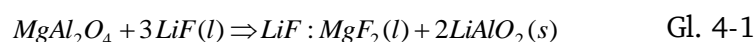


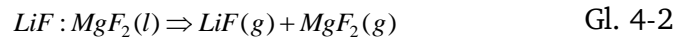
Abbildung 4-3: Thermogravimetrische Analyse vom MAS + 40 Gew% LiF. Zwischen 1000°C und 1400°C verliert die Probe 40 % der initialen Masse. Daraus wird geschlossen, dass das gesamte LiF das System verlässt. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>184</sup>.

#### 4.1.2. Lösung – Wiederausscheidung

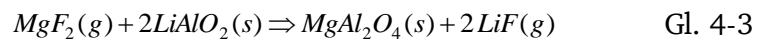
Es wird angenommen, dass die erste Reaktion von LiF mit MAS zur Bildung der transienten Phasen mit  $MgF_2$  und  $LiAlO_2$  führt (Gleichung 4-1).



Wird die Temperatur weiter erhöht, gehen das verbleibende LiF und das neugebildete MgF<sub>2</sub> in die Gasphase über (Gleichung 4-2),

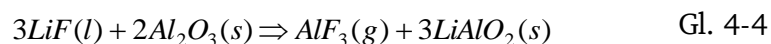


um bei weiterer Temperaturerhöhung (> 1050°C) wiederum mit dem zuvor entstandenen LiAlO<sub>2</sub> zu reagieren. Das LiF verbleibt dabei in der Gasphase und kann das System verlassen (Gleichung 4-3).

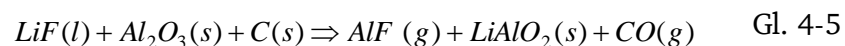


Als Resultat dieses postulierten Reaktionsablaufes entsteht bei erhöhten Temperaturen eine zweite Generation MAS, während LiF im System nicht mehr nachweisbar ist.

Die Bildung von LiAlO<sub>2</sub> wurde ebenfalls von Villalobos et al. postuliert<sup>14</sup>, im Unterschied zum eben beschriebenen Mechanismus schließt dieser jedoch die Bildung einer Mg-F Phase aus. Er beschreibt den Mechanismus derart, dass LiF die Bildung von MgO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> triggert, wobei nur Letzteres mit LiF reagiert. Neben LiAlO<sub>2</sub> wurde MgO mittels XRD nachgewiesen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Esposito et al., die versucht haben, die Reaktion zwischen LiF und MAS durch thermodynamische Berechnungen vorherzusagen<sup>15</sup>. Auch diese Autoren sehen den ersten Schritt der Reaktion in der Dekompensation von MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Reaktion zwischen MgO und LiF schließen auch sie aus und postulieren die Bildung von LiAlO<sub>2</sub> und gasförmigem AlF<sub>3</sub>, wenn das System Kohlenstoff-frei ist.



Fügen sie den Eduktphasen Kohlenstoff zu, postulieren sie die Reaktion:



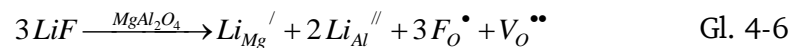
Dass das reine MgO offenbar nicht mit LiF reagiert, wurde bereit 1967 von Benecke et al. beschrieben, die MgO mit LiF als Sinteradditiv verdichteten<sup>1</sup>. Dass eine signifikante Verbesserung der Verdichtung erreicht wurde, begründeten sie mit einem reinen Flüssigphasen-Sinterprozess und einer anschließenden Entfernung des LiF über die Gasphase.

Huang et al. haben sich mit dem Reaktionssintern von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu MAS beschäftigt und auch sie zeigten, dass, wenn LiF (oder LiF+CaCO<sub>3</sub>) als Additiv zugegeben wird, sich Al-reicher Spinell bildet; der Versuch ohne Additiv resultierte in stöchiometrischem MAS<sup>2, 23</sup>. Ungewöhnlich in dieser Arbeit ist, dass sich der Spinell erst bei der Abkühlung von 1400 auf 900°C zu bilden scheint, der Nachweis dazu wurde mittels (Hochtemperatur-) XRD erbracht.

#### 4.1.3. Kornwachstum

Weiterhin existiert die Hypothese, dass LiF in das Gitter des MAS eingebaut wird. Beschreibt man diesen Vorgang in der Kröger-Vink Notation<sup>209</sup> (Gln. 4-6), kann man zeigen, dass es bei diesem Einbau zur Bildung von Sauerstoff-Leerstellen kommen sollte, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten.

Sauerstoff-Leerstellen würden die sonst untergeordnete Volumendiffusion erleichtern und damit Kornwachstum fördern.



Grundlage dieser Annahme ist die Tatsache, dass es ausschließlich bei der Zugabe von Sinteradditiven wie  $\text{LiF}$ <sup>2, 3, 7, 18, 23, 24</sup> und bei Veränderungen der Stöchiometrie<sup>58, 132, 210-212</sup> zu einem ausgeprägten anormalen Kornwachstum kommt. Beiden Prozessen ist gemein, dass sich Leerstellen bilden; im Fall der Verschiebung der Stöchiometrie gibt es zwei Möglichkeiten<sup>4</sup>, beschrieben in Kröger-Vink Notation<sup>213</sup>



Der zweite Fall ist dominierend, da MgO dazu neigt, bei höheren Temperaturen, bei niedrigen Sauerstoffpartialdruck oder bei Zugabe von  $\text{LiF}$ <sup>6, 214</sup> volatil zu werden und besonders an Oberflächen und an Korngrenzen abgereichert wird<sup>6, 211, 212, 214, 215</sup>. Abbildung 4-4 zeigt eine solche Abreicherung in besonders ausgeprägter Form<sup>35</sup>.

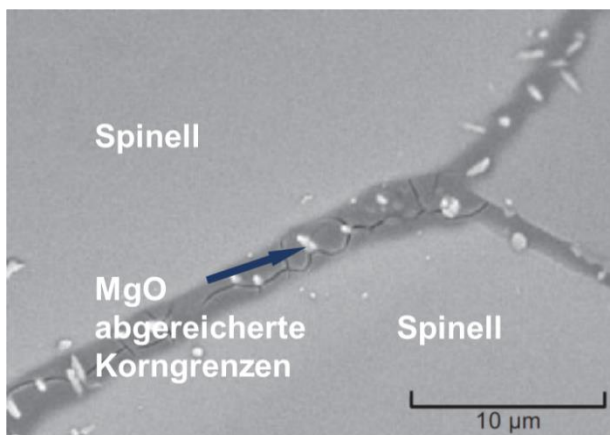


Abbildung 4-4: REM Abbildung einer Korngrenze in HP gesintertem MAS. An den Korngrenzen kommt es zur Abreicherung von MgO. Ergänzt nach<sup>35</sup>.

Inwieweit Kornwachstum durch leerstellenbedingte Volumendiffusion beeinflusst ist oder durch eine lokale Veränderung der Korngrenzmobilität und damit durch eine erhöhte Oberflächendiffusion gesteuert wird, ist nicht eindeutig geklärt. Es wurde gezeigt, dass MgO-reiche Spinelle eine um ca. eine Größenordnung höhere Verdichtungsrate<sup>189</sup> (Abb. 4-5a) und eine erhöhte Korngrenzmobilität<sup>211, 213</sup> (Abb. 4-5b) aufweisen, während bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Spinellen von einer um mehrere Größenordnungen höheren Sauerstoffdiffusionsrate berichtet wird<sup>216</sup> (Abb. 4-6). Beide Mechanismen (Oberflächen- und Volumendiffusion) würden eine Vergrößerung des Gefüges bewirken.

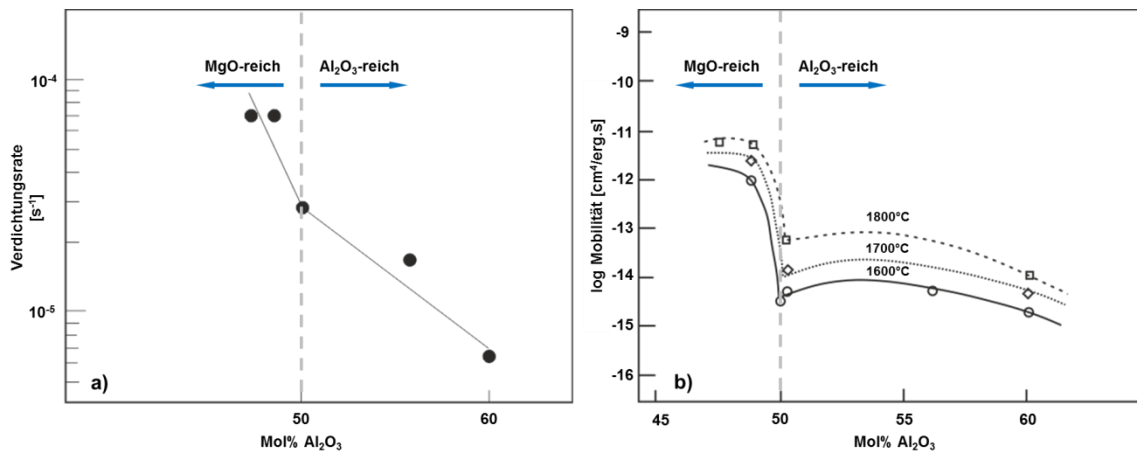


Abbildung 4-5: Darstellung der a) Verdichtungsrate und b) der Korngrenzmobilität in Abhängigkeit der Stöchiometrie. MgO-reiche Zusammensetzungen zeigen eine signifikant erhöhte Korngrenzmobilität, woraus sich eine höhere Verdichtungsrate ergibt. Nachgezeichnet und ergänzt nach<sup>211, 213</sup>.

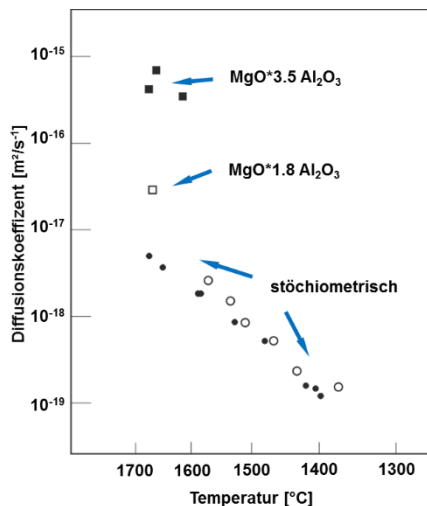


Abbildung 4-6: Darstellung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten für Spinell in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reiche Zusammensetzungen erhöht sich der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen. Nachgezeichnet und ergänzt nach<sup>216</sup>.

#### 4.1.4. LiF als Reiniger

Die Arbeiten von Meir et al. haben gezeigt, dass LiF mit im System enthaltenem Kohlenstoff zu  $\text{CF}_x$  reagiert, welches gasförmig das System verlassen kann und damit Streuzentren entfernt<sup>20</sup>. Das verbleibende Li kann im Folgenden im MAS-Gitter diffundieren und dort Mg- oder Al-Plätze einnehmen. Die gleiche Wirkung von LiF auf Kohlenstoff-Verunreinigungen wurde bereits 1967 Carnall et al. im Zusammenhang des Verdichtungsverhaltens von MgO beschrieben<sup>217</sup>. Liu et al. argumentieren, dass Kohlenstoff weniger als Streuzentrum wirkt, sondern vielmehr die Sinterkinetik hemmt. Bei Versuchen in C-freier Sinteratmosphäre konnten transluzente Spinell-Keramiken drucklos hergestellt werden<sup>218</sup>. Eine positive Rolle schreiben Esposito et al. dem Kohlenstoff zu, indem sie anhand thermodynamischer Modelle zeigen, dass dieser zwar die Zersetzung von MAS zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und MgO bei niedrigen Temperaturen fördert, jedoch die Reaktion von LiF mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu  $\text{LiAlO}_2$  hemmt<sup>15</sup>. LiF wird somit als Schutz gesehen, um die Bildung von  $\text{CF}_x$  zu verhindern und residualen Kohlenstoff im System zu halten.

## 4.2. Probenmatrix und Modellsysteme

Die Mehrzahl der veröffentlichten Arbeiten beschreibt das Gefüge der gesinterten Keramik nach dem vollständigen Durchlaufen eines Sinterzyklus. Detaillierte Untersuchungen innerhalb eines solchen Zyklus fehlen fast vollständig oder wurden durch druckfrei gesinterte Proben versucht zu ersetzen. Ausgehend von phänomenologischen Untersuchungen ist es das Ziel vorliegenden Arbeit, ein möglichst vollständiges Bild der Gefügeentwicklung im gesamten Sinterprozess zu bekommen.

Um die beschriebenen Annahmen der Interaktion zwischen LiF und MAS zu prüfen, wurde ein, als optimiert erkanntes Sinterregime genutzt, dass an verschiedenen Schlüsselstellen gezielt unterbrochen wurde. Darüber hinaus wurden einzelne Parameter dieses Sinterregimes variiert, um die Bedeutung selbiger herauszuarbeiten.

Die Abbildung 4-7 wird im Folgenden als Roadmap dienen. Die bearbeiteten Temperaturbereiche werden im nächsten Kapitel in der Abbildung entsprechend markiert.

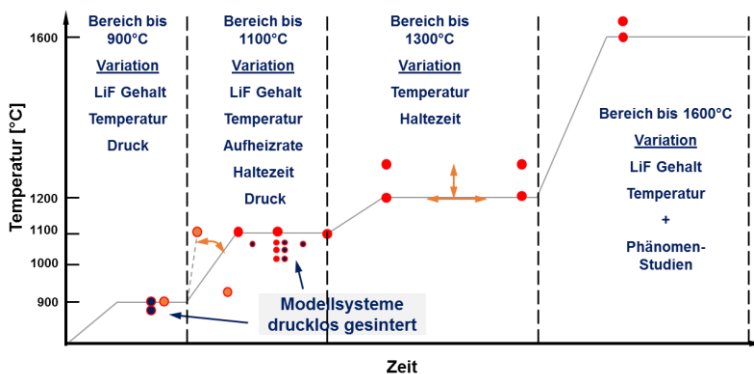


Abbildung 4-7: Schematische Darstellung des druckunterstützten Sinterregimes. Um ein vollständiges Bild der Gefügeentwicklung zu bekommen, wurde der Sinterprozess an verschiedenen Schlüsselstellen unterbrochen und Modellproben gezogen. Darüber hinaus wurden druckfrei gesinterte Modellsysteme untersucht.

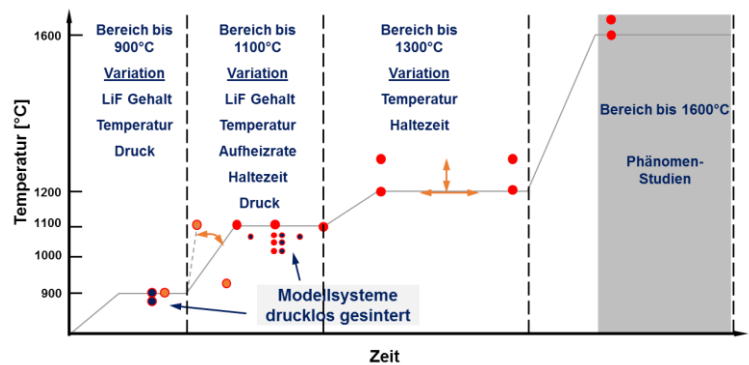
Neben der Untersuchung des druckunterstützten Sinterregimes (der genaue Druckverlauf ist unbekannt), wurden drucklos gesinterte Modellproben hergestellt und untersucht, die den Einfluss der Sinteratmosphäre, des Drucks (im Vergleich zu FAST Proben) und die Rolle einer postulierten Gasphase aufklären sollen.

## 5. Ergebnisse

### 5.1. Phänomenologische Betrachtung

Hauptursache für **Streuung** im bearbeiteten Materialsystem ist die Porosität. Welcher Wellenlängenbereich ( $\lambda$ ) gestreut wird, skaliert mit dem Porendurchmesser  $d$ . Für  $d \ll \lambda/10$  dominiert Rayleigh Streuung, bei  $d \sim \lambda$  Mie Streuung und für  $d \gg \lambda$  ist Rayleigh-Gans-Debye Streuung der dominierende Prozess. Es wurde gezeigt, dass allein das Verhältnis  $\lambda/d$  für die Abnahme der Transmission verantwortlich ist<sup>12</sup>. Unabhängig vom Brechungsindex ist der Verlust an Transmission am größten, wenn dieses Verhältnis nahe 1 ist<sup>16, 17</sup>. Neben der Porosität trägt die **Absorption** von Strahlung in entscheidendem Maße dazu bei, die In-line Transmission zu verringern. Ursachen für Absorption können auf der atomaren Ebene liegen, so führen bereits Leerstellen zu einer Graufärbung der Keramik. Bedeutender ist die Absorption an Verunreinigungen und sekundären Phasen. Das Maß der Absorption folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Effekte durch Verunreinigungen oder Sekundärphasen treten bereits bei Gehalten von wenigen ppm auf und führen beispielsweise zur Grau- (C, V<sup>o</sup>)<sup>30</sup> oder Gelbfärbung (S, Fe<sup>3+</sup>)<sup>12, 14, 15</sup>.

In einem ersten Schritt wurden phänomenologische Untersuchungen an Proben durchgeführt, die den gesamten Sinterprozess durchlaufen haben. Dazu wurden Extrema gewählt, d.h. es wurden Proben mit höchster Transmissivität mit solchen verglichen, die entweder sichtbar verfärbt, opak oder in ihrer Transmissivität deutlich eingeschränkt waren.



Die vorgestellten Proben markieren den State-of-the-art Zustand transparent FAST-gesinteter Spinellkeramiken. Der hier als optimal beschriebene Sinterzyklus wurde von einem Industriepartner über ein trial-and-error Verfahren (statistische Versuchsplanung) entwickelt. Es wird nachfolgend deutlich, dass es nach wie vor erhebliche Einschränkungen in der Transmissivität gibt. Ziel phänomenologischer Studien ist es, die Ursachen für derartige Phänomene herauszuarbeiten. Hauptaugenmerk der Arbeit ist es aber vor allem den Übergang zu einem wissensbasierten Sinterzyklus vorzubereiten, indem die Interaktion von MAS und LiF im gesamten Sinterzyklus geklärt wird.

Abbildung 5-1 stellt vergleichend eine ‚optimal‘ prozessierte Keramik (a) einer Probe mit einer verstärkten Trübung im Zentralbereich des Bauteils (b) gegenüber. Einen Unterschied im Sinterregime



gibt es nach Aussage des Herstellers nicht, die Unterschiede in der Transparenz konnten nicht eindeutig dem Prozess zugeordnet werden.

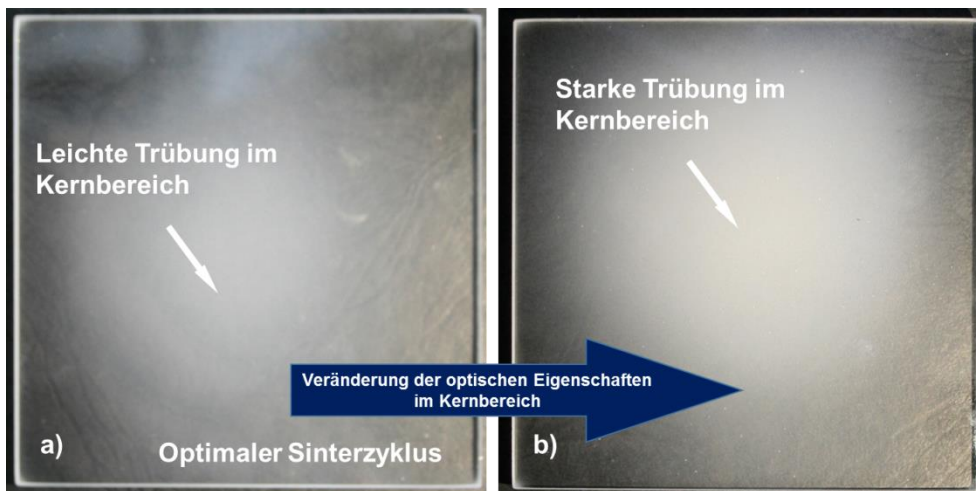


Abbildung 5-1: Vergleich zweier Proben, hergestellt mit einem identischen Sinterregime. In 'optimalen' Proben (a) fällt eine leichte residuale Trübung im Zentralbereich auf, während bei einigen Proben (b) die Transparenz schlechter ist. Die Ursache dessen ist unklar und nicht dem Sinterprozess zuzuordnen..

Der mikrostrukturelle Vergleich (Abb. 5-2) offenbart den Unterschied, der erwartungsgemäß in der Größe und in der Verteilung residualer Porosität liegt. Während in Proben mit leichter Trübung Porengrößen von 100 bis 400 nm vorliegen, zeigen Proben mit starker Trübung Poren bis zu 1  $\mu\text{m}$ , die darüber hinaus an nahezu jedem Tripelpunkt auftreten.

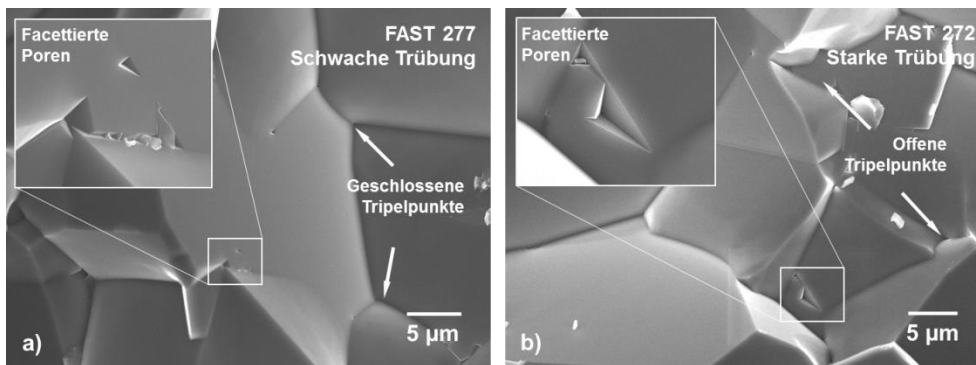


Abbildung 5-2: REM Abbildungen (SE) einer a) schwach und einer b) stark getrühten Probe. In beiden Fällen werden die Porosität und die damit verbundene Streuung als Ursache für die Trübung angesehen. Je größer und häufiger die Poren auftreten, desto geringer ist die optische Transparenz.

In beiden Proben wurden keine Sekundärphasen nachgewiesen, die durch Streuung und Absorption weitere Einflüsse auf die optische Transparenz hätten, der Kristallitdurchmesser lag bei beiden Proben zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 50  $\mu\text{m}$ .

In einigen Fällen wurde zusätzlich zur Streuung an Poren eine Schwarzfärbung der Keramiken beobachtet, die durch eine gezielte Nachbehandlung vermindert werden kann. Abbildung 5-3 zeigt zwei Proben, die im Zentralbereich verfärbt sind (Abb. 5-3 a, b). Ein nachträgliches Glühen der Probe bei 1100°C (b) vermindert die Verfärbung, bewirkt jedoch eine zusätzliche Trübung des Materials.



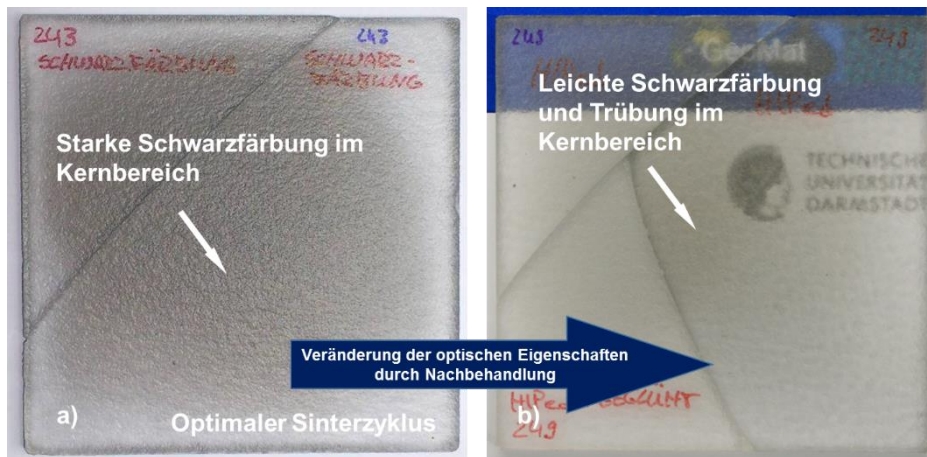
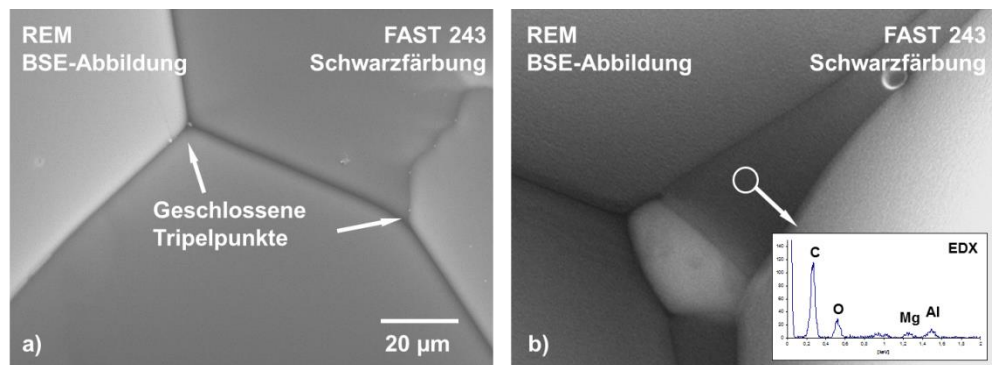


Abbildung 5-3: Fotografien zweier Proben die eine zentrale Schwarzfärbung aufweisen. Das Maß der Absorption (a) lässt sich vermindern, indem das Material nach dem Sintern bei (b) 1100°C ausgelagert wird, jedoch bewirkt diese Nachbehandlung eine nachträgliche Trübung.

Betrachtet man die Mikrostruktur der stark verfärbten Probe fällt auf, dass zum einen alle Tripelpunkte keine offene Porosität zeigen (Abb. 5-4a), zum anderen sind (im BSE-Bild) helle Ausscheidungen an Korngrenzen wie an Tripelpunkten sichtbar. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass die Korngrenzen mit einer kohlenstoffhaltigen Sekundärphase belegt sind (Abb. 5-4b).

Abbildung 5-4: REM (BSE) Aufnahmen aus dem schwarz verfärbten Zentralbereich von Probe FAST 243. In dieser Probe zeigen die Tripelpunkte keine offene Porosität (a), die Korngrenzen und die Tripelpunkte sind durch Sekundärphasen gekennzeichnet (b).



Die nachfolgende Untersuchung mittels TEM zeigt die Ausscheidung einer Ga (Fe, Ni) -Phase an den Korngrenzen (Abb. 5-5). Das Vorhandensein einer metallischen Phase erklärt die Schwarzfärbung der Probe durch Absorption.

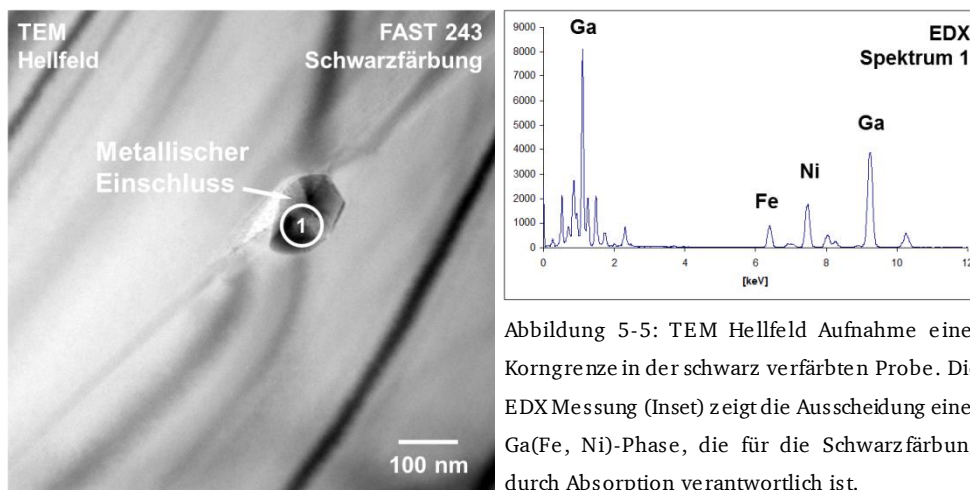


Abbildung 5-5: TEM Hellfeld Aufnahme einer Korngrenze in der schwarz verfärbten Probe. Die EDX Messung (Inset) zeigt die Ausscheidung einer Ga(Fe, Ni)-Phase, die für die Schwarzfärbung durch Absorption verantwortlich ist.

Um der Verfärbung einzelner Proben zu begegnen, werden diese Proben nach dem Sinterprozess bei einer Temperatur von 1100°C für 4h gegläht, wodurch die Schwarzfärbung nachlässt, jedoch eine zunehmende Trübung zu bemerken ist. Um die Ursache der entstehenden Trübung zu adressieren, wurden an den geglähten Proben REM und TEM Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 5-6 und 5-7 gezeigt sind.

Die vormals mutmaßlich mit Kohlenstoff belegten Korngrenzen stellen sich in dieser Probe als offene Porenkanäle dar, in Tripelpunkten kommt es vereinzelt zur isolierten Ablagerung einer C-Phase. Die neu geschaffene Porosität wirkt in dieser Probe als Streuzentrum, während der vom Kohlenstoff ausgehende Anteil der Absorption wegfällt. Die Probe wird im Resultat heller aber auch trüber.

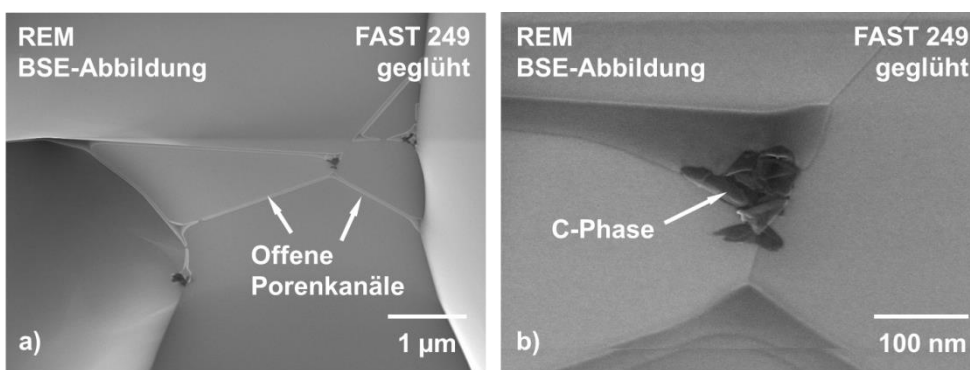
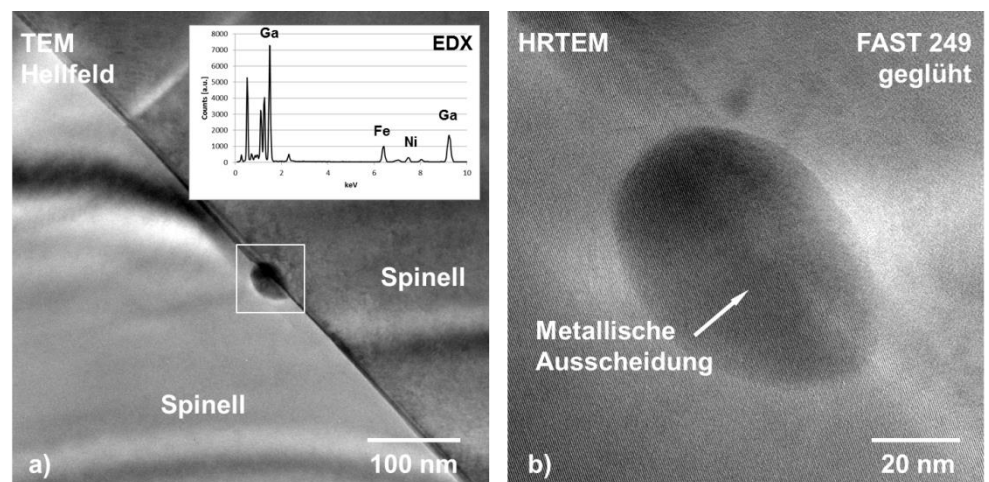


Abbildung 5-6: BSE Abbildung einer bei 1100°C geglähten Probe. Die vormals *vollständig* mit Kohlenstoff belegten Korngrenzen stellen sich nach dem Glühen als offene Porenkanäle dar (a), lediglich in Tripelpunkten ist eine C-Phase nachweisbar (b).

Auf die beschriebenen, metallischen Ga (Fe-Ni)-Ausscheidungen hat die Nachbehandlung keinen Einfluss, es werden weiterhin derartige Phasen an den Korngrenzen nachgewiesen (Abb. 5-7), die als Ursache der leichten Schwarzfärbung gesehen werden.

Abbildung 5-7: TEM Abbildung einer metallischen Ausscheidung an einer Korngrenze. Die chemische Analyse zeigt, dass es sich um eine Ga (Fe, Ni)-Phase handelt.



Neben einer Charakterisierung von Streuzentren in fertig gesinterten Keramiken aus optimierten Sinterprozessen wurden Proben untersucht, bei denen der Sinterprozess gezielt variiert wurde. Am Beispiel der Probe FAST 378 wird deutlich, wie sensitiv das MAS-LiF System auf die Änderung nur eines Sinterparameters reagiert. Allein die Verkürzung der zweiten Haltezeit (HZ) bei 1100°C (die restlichen Prozessparameter blieben unberührt), bewirkt die vollständige Opazität der fertig gesinterten Keramik (Abb. 5-8b).

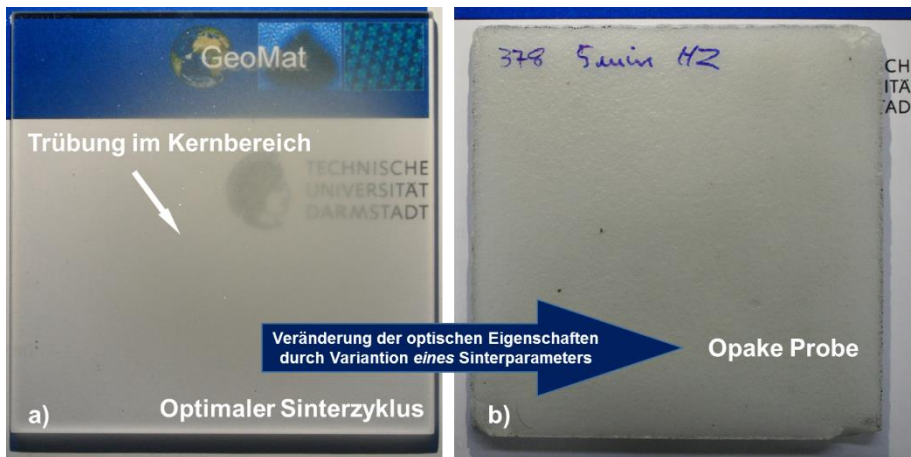


Abbildung 5-8: Vergleich zweier Proben, die (a) mit dem optimalen Sinterzyklus und (b) mit einer verkürzten Haltezeit (HZ) bei 1100°C gesintert wurden. Die Variation eines Sinterschritts bewirkt eine vollständige Opazität der Probe.

Die Gefügeuntersuchung erfolgte auch für diese Probe mittels REM (Abb. 5-9) und offenbart neben einer deutlich bimodalen Korngrößenverteilung einen erheblichen Anteil offener Porosität. Die Korngrößen variieren zwischen 1 und 50  $\mu\text{m}$ , Poren mit Durchmessern im  $\mu\text{m}$ -Bereich werden als Auslöser für eine starke Streuung und damit für die Opazität angesehen. Darüber hinaus führt der in dieser Probe auftretende interkristalline Bruch zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Probe. Sekundäre Phasen wurden nicht beobachtet.

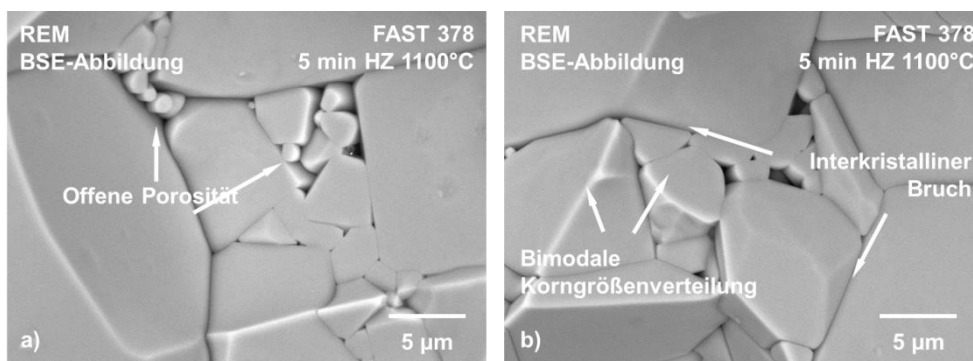


Abbildung 5-9: BSE Abbildung der Probe FAST 378. Die Verkürzung der zweiten Haltezeit bewirkt eine bimodale Korngrößenverteilung und eine ausgeprägte Porosität.



## 5.2. Ausgangsmaterial

Ziel des ersten Schrittes der Herstellung von transparenten MAS Keramiken ist die Bereitstellung eines Grünkörpers, der idealer Weise von hoher Packungsdichte ist und damit eine gleichförmige Porenverteilung hat<sup>4</sup>. Es werden Ausgangspulver benötigt, das Material sollte nicht zu Agglomeration neigen, gut fließfähig sein<sup>12, 13</sup> und ein Minimum an Verunreinigungen mitbringen<sup>18</sup>. Ausgangspulver mit einer engen Korngrößenverteilung bewirken dabei eine homogene Porenverteilung, eine leichte Variation der Korngrößen hat eine höhere Packungsdichte zur Folge. Eine Herausforderung ist die Wahl der initialen Korngröße, je kleiner die Kristallite, desto größer ist die Triebkraft zum Sintern und desto kleiner ist der initiale Porendurchmesser. Die damit verbundene hohe Oberfläche birgt jedoch die Gefahr stärkerer Verunreinigung durch Adsorbate. Auch neigen Nanopulver zu verstärkter Agglomeration<sup>5-8, 14, 22</sup>. Größere Partikelgrößen ermöglichen dagegen die Ausbildung eines Kornskeletts bei niedrigen Temperaturen, welches das Ausgasen volatiler Phasen positiv beeinflusst<sup>21</sup>. Als häufigen Kompromiss haben sich Partikelgrößen zwischen 30 und 100 nm durchgesetzt<sup>22</sup>.

Mit dem Ziel das Ausgangsmaterial zu charakterisieren, wurde MAS Pulver jeweils vor und nach dem Zusatz von LiF untersucht. Zusätzlich wurden beide Pulver nach einem Glühschritt bei 700°C bzw. 900°C charakterisiert. Das Glühen erfolgt vor dem Pressen der Grünkörper, um Reste von Dispersionsmitteln, die bei der Zugabe von LiF in das Pulver gelangen, zu entfernen.

Abbildung 5-10 zeigt das Ausgangsmaterial vor der Zugabe von LiF und vor dem Ausglühen. Die Korngrößen bewegen sich im Bereich von minimal 30 nm und maximal 120 nm, die mittlere Korngröße wird auf 60 nm geschätzt.

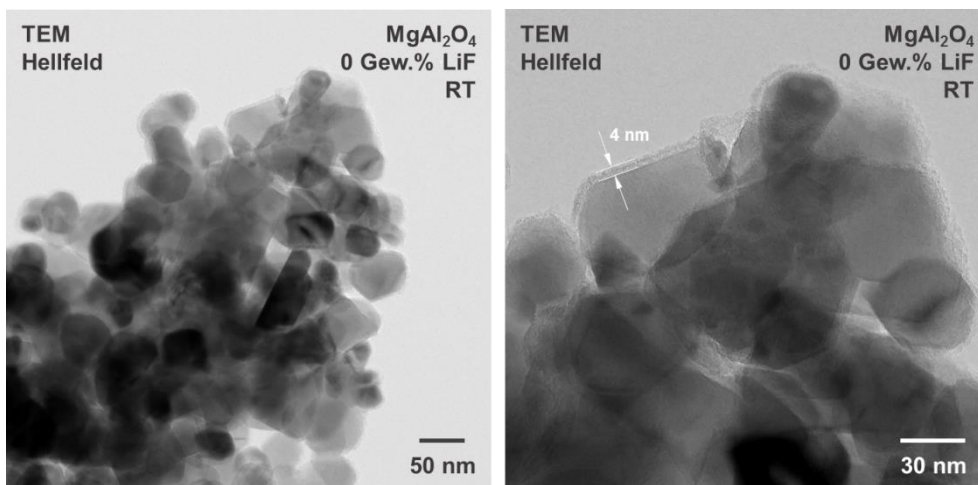
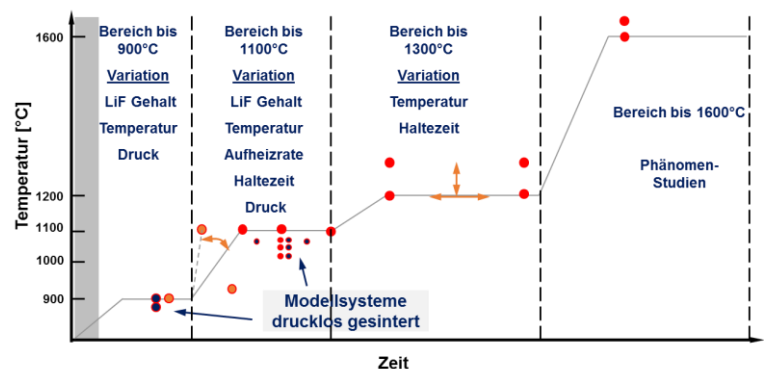


Abbildung 5-10: MAS Ausgangsmaterial vor der Zugabe von LiF und vor dem Ausglühen. Die mittlere Korngröße wird auf 60 nm geschätzt, typisch ist eine Belegung der Oberflächen mit amorphem Kohlenstoff.

Alle Partikeloberflächen sind mit einer durchschnittlich 4 nm dicken Schicht amorphen Kohlenstoffs belegt, was durchaus ein Charakteristikum für alle Pulverproben ist. Zum einen bieten Nanopulver eine hohe spezifische Oberfläche, was die Adsorption volatiler Phasen begünstigt, zum anderen werden Pulver jedweder Art typischerweise in Ethanol dispergiert, wobei sich Rückstände auf den Partikeln ablagern können. Es ist davon auszugehen, dass die Ausgangspulver vor einer Weiterverarbeitung aufgemahlen werden, um die genannte Partikelgröße zu erreichen. Dieser Prozessschritt führt dazu, dass die MAS Kristallite nicht in ihrer ursprünglichen idiomorphen Form vorliegen sondern mit einigen Ausnahmen zugerundet werden.

Ein sehr ähnliches Bild ergibt sich für die Probe nach dem Ausglühen bei 900°C. Bei derart niedrigen Temperaturen ohne Druck wird keine Partikelvergrößerung erwartet und beobachtet, lediglich die Dicke der amorphen Beschichtung der Oberflächen steigt geringfügig an (Abb. 5-11).

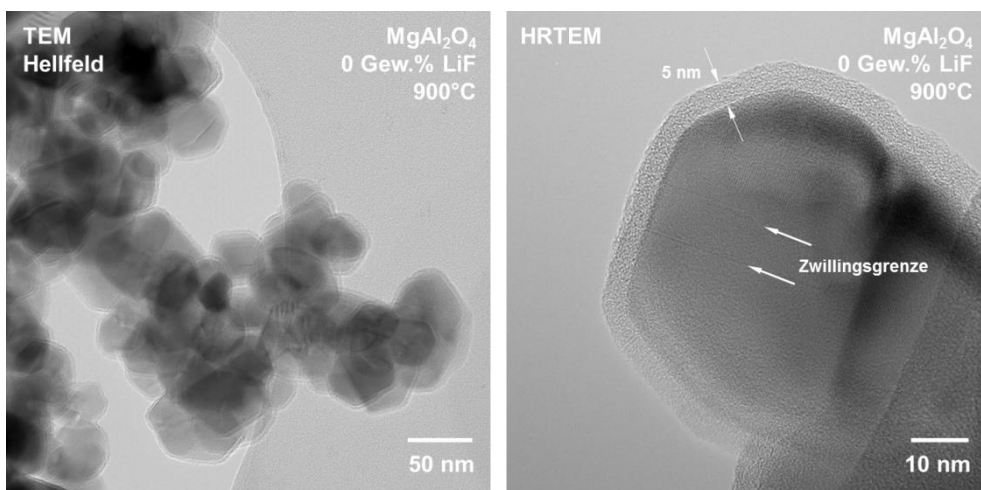


Abbildung 5-11: MAS Ausgangspulver nach dem Ausglühen bei 900°C. Bei gleich bleibender Pulvermorphologie nimmt die Dicke der amorphen C-Schicht geringfügig zu.

Dass es sich tatsächlich nur um Kohlenstoff handelt, wurde mittels STEM-EELS nachgewiesen, Abbildung 5-12 zeigt beispielhaft den Ablauf einer solchen Messung. Der amorphe Charakter dieser Schicht ergibt sich direkt aus den typischen Kontrasten im HRSTEM-Bild.

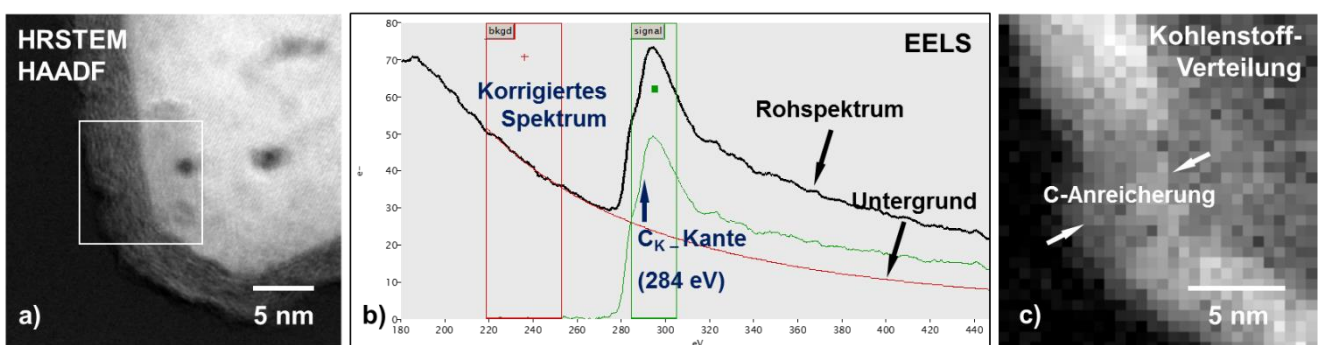


Abbildung 5-12: Prinzipieller Ablauf einer STEM-EELS Charakterisierung. Nach der Aufnahme des STEM Bildes (a) wird ein Zielfenster definiert, in dem in einem festgelegten Raster (hier 32x32 Pixel) jeweils ein EELS Spektrum pro Pixel aufgenommen wird (b). In jedem Spektrum wird der Signalbereich definiert (hier Kohlenstoff), die Signalstärke wird abschließend in einer Karte rekonstruiert (c).

Gibt man dem Ausgangsmaterial modellhaft 5 Gew.% LiF zu, verändert sich das Bild bereits vor dem Glühen bei 700°C (unterhalb der Schmelztemperatur von LiF). In einigen Bereichen der TEM Probe treten weiterhin Partikel mit einer amorphen C-Phase auf, Fluor wurde in dieser Phase nicht festgestellt.

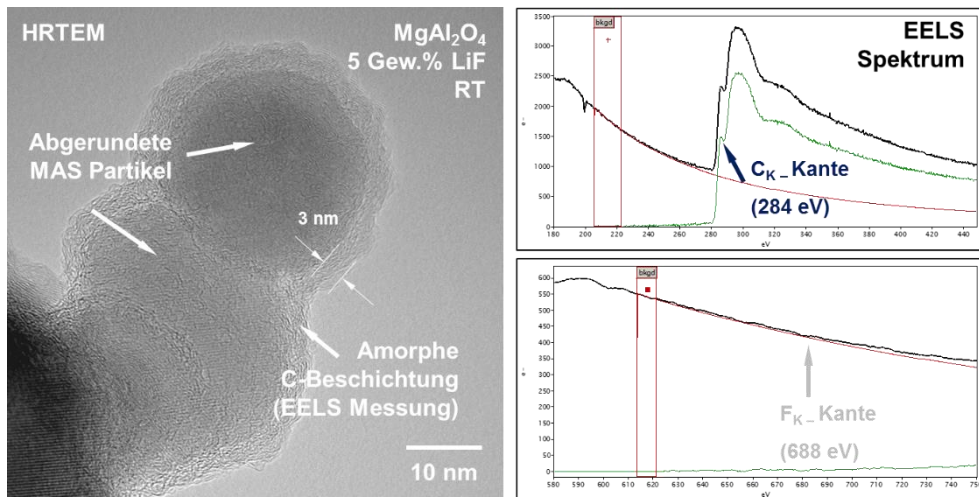
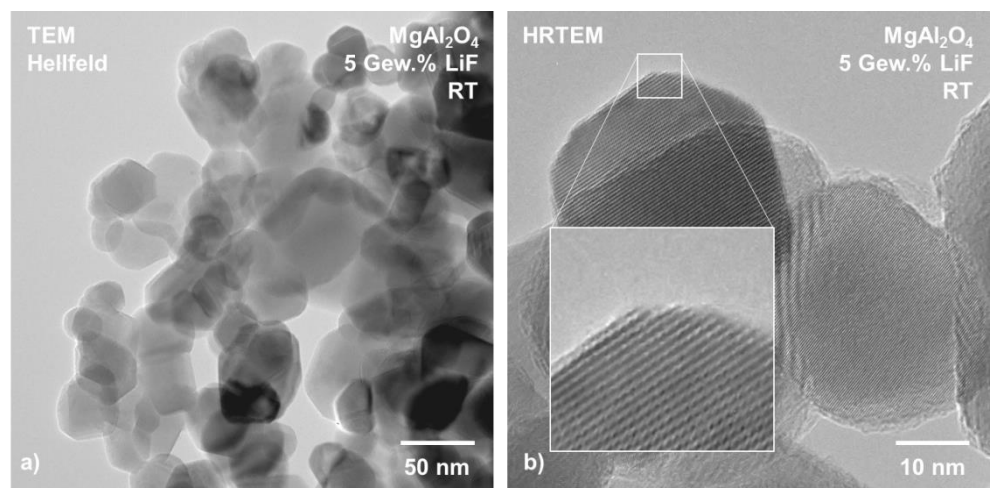


Abbildung 5-13: HRTEM Aufnahme einer MAS-Pulverprobe, der 5 Gew.% LiF zugegeben wurde. In einigen Bereichen ist kein Unterschied zur LiF-freien Probe erkennbar. Die amorphe Schicht auf der Oberfläche besteht aus Kohlenstoff, Fluor ist nicht nachweisbar.

Auf der anderen Seite findet man in dieser Probe Bereiche, in denen sämtliche Partikel frei von einer Oberflächenbeschichtung sind (Abb. 5-14). Bei zufällig orientierten und facettierten Kristalliten erkennt man Netzebenen bis zur Oberfläche der Partikel (Abb. 5-14b, inset), amorph erscheinende Oberflächenstrukturen werden als Resultat der mechanischen Bearbeitung während des Mahlens angesehen.

Abbildung 5-14: (HR-) TEM Aufnahmen des mit 5 Gew. % LiF versetzten Ausgangspulvers. In einigen Bereichen fehlt die amorphe Beschichtung der MAS Partikel.



Erhitzt man dieses Material auf 700°C und vergleicht man die Partikelmorphologie mit der des LiF-freien Ausgangsmaterials (Abb. 5-11), erkennt man bereits in diesem frühen Prozessschritt eine erste Interaktion von LiF mit MAS. Neben den in Abbildung 5-15 gezeigten, idio- und xenomorphen MAS Kristalliten ohne amorphe Beschichtung treten in dieser Probe die in Abbildung 5-16 gezeigten Bereiche auf, in denen die Partikel präferenziell angelöst sind.



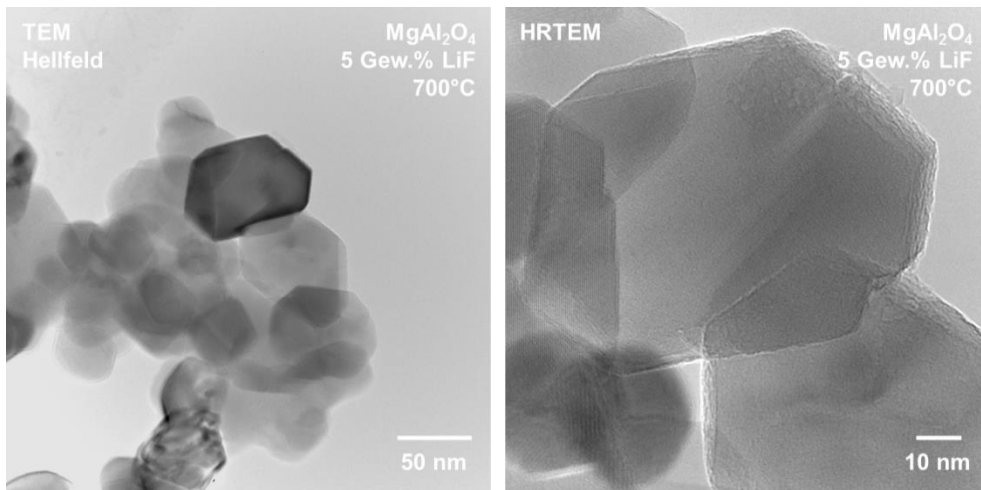
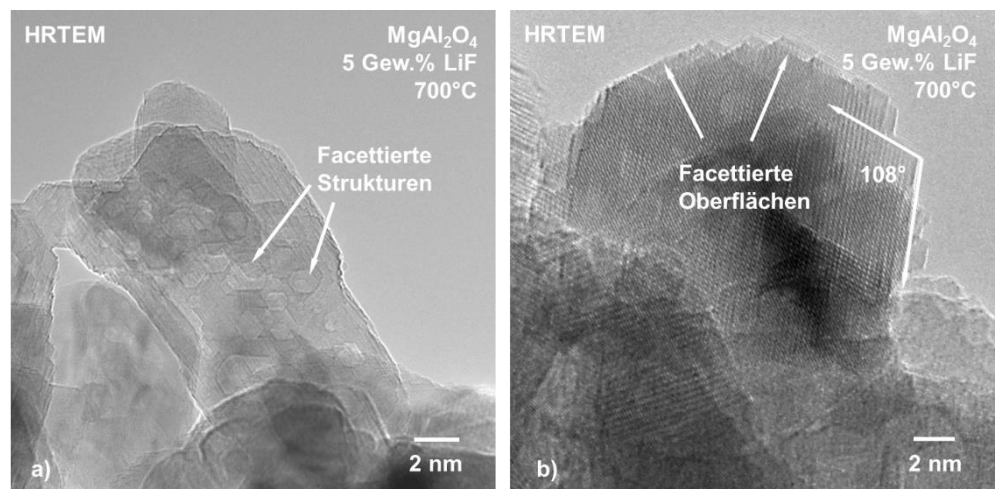


Abbildung 5-15: TEM Abbildungen der bei 700°C ausgelagerten Probe mit 5 Gew.% LiF. In dieser Probe treten keine amorphen Beschichtungen der Partikeloberfläche auf.

Sowohl interne Strukturen (Abb. 5-16 a) als auch Oberflächen (Abb. 5-16 b) sind facettiert und schließen einen Winkel von 108° (bzw. 72°) ein. Dieser Winkel entspricht dem Schnittwinkel der (hhh) Ebenen, die einen (kubischen) Oktaeder begrenzen.

Abbildung 5-16: TEM Abbildung der geätzten MAS Pulverprobe. In weiten Bereichen sind die Partikel präferenziell angelöst, die verbleibenden Ebenen schließen einen Winkel von 108° ein.

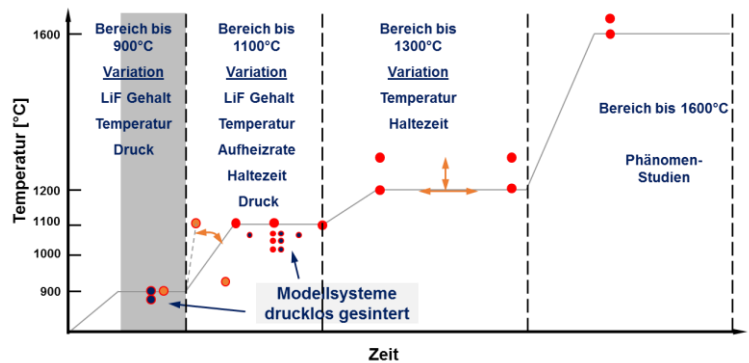


### ***Zusammenfassung und erste Interpretation***

Obwohl in den untersuchten Proben keine fluorhaltige Phase identifiziert werden konnte, sind aus den Ergebnissen erste mögliche Interaktionen zwischen MAS und LiF nachvollziehbar. Während das Ausgangsmaterial eine für Pulverproben typische Beschichtung mit einer amorphen C-Phase aufweist, fehlt diese in einigen Bereichen in der mit LiF versetzten Probe. Ein Ausglühschritt vor der Grünkörperherstellung führt zur selektiven Lösung der (hkl) Ebenen, so dass in einigen Bereichen dominant  $\langle 111 \rangle$  Flächen auftreten. In anderen Bereichen der Probe wird die amorphe Phase abgebaut. Daraus lässt sich schließen, dass i) die Verteilung des LiF im Pulverstadium noch nicht homogen ist, dass ii) der erst ab 1000°C postulierte Lösungsprozess erheblich früher einsetzt, wenn man die Edukte LiF und MAS im oxidierenden Milieu reagieren lässt und dass iii) die  $\langle 111 \rangle$  Flächen die energetisch günstigsten sind.

### 5.3. Bereich bis 900°C

Nach dem Einbringen des gepressten Grünkörpers wird dieser im industriellen Prozess auf 900°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur (unter Druck) eine definierte Zeit lang gehalten. Dieser Abschnitt beschreibt die Gefügeveränderung in diesem Temperaturfenster und stellt Modell-



experimente vor, die die Interaktion zwischen LiF und MAS in einem drucklosen Sinterregime zeigen.

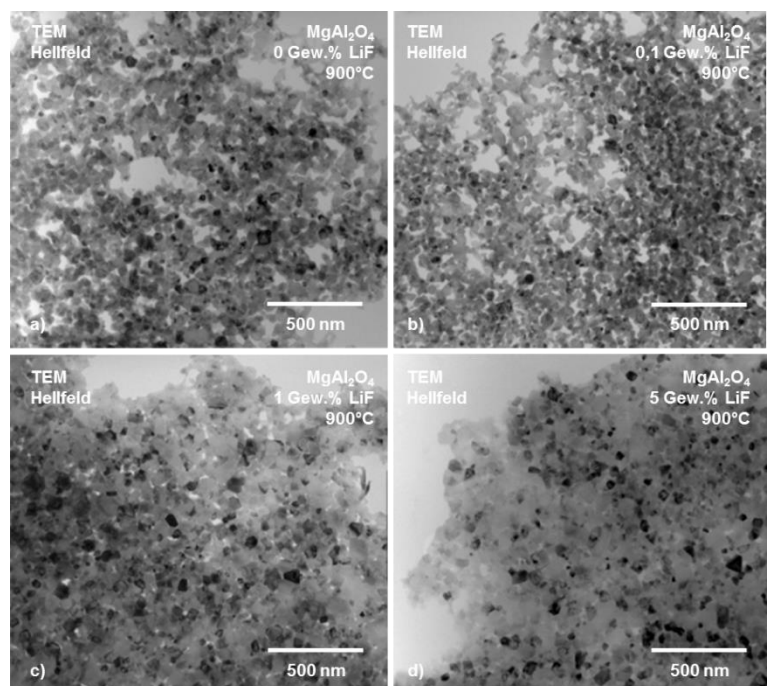
#### Erwartungen

Reines LiF hat einen Schmelzpunkt von 845°C<sup>1-3</sup>. Da das Benetzungsverhalten als sehr gut beschrieben wird<sup>20</sup>, geht man davon aus, dass LiF bei dieser Temperatur homogen entlang der Korngrenzen verteilt wird<sup>3-7, 16</sup>. In Kombination mit dem aufgetragenen Druck wird eine verbesserte Verdichtung durch Erleichterung der Partikelumordnung im frühen Sinterstadium beschrieben. Der Sintervorgang kann so als Flüssigphasensintern mit transientser Flüssigphase bezeichnet werden. Von einer chemischen Interaktion in diesem frühen Sinterstadium wird nicht berichtet. Da sich bei dieser Temperatur eine eutektische Schmelze bilden muss, wird auch eine chemische Reaktion erwartet.

#### 5.3.1. Druckunterstütztes Sinterverfahren

Die Tatsache, dass die Zugabe von LiF zu einer frühzeitigen Verdichtung bei 900°C führt, ist hinreichend publiziert<sup>3-7, 18</sup>. In Abbildung 5-17 ist dieser Effekt in Übersichtsaufnahmen gezeigt; während ohne oder mit geringer Zugabe von LiF großräumig freier Porenraum zu sehen ist (a,b), ist bei Zugabe von 1-5 Gew.% das Material fast (c) oder vollständig verdichtet (d).

Abbildung 5-17: TEM-Übersichtsaufnahmen bei kleiner Vergrößerung. Während das Material ohne, oder mit nur geringer Zugabe von LiF porös bleibt (a, b), bewirkt die Zugabe von 5 Gew. % LiF die vollständige Verdichtung bei 900°C.





Um das Postulat der vollständigen Benetzung mit einer LiF-Flüssigphase zu verifizieren, wurden Defokusserien angefertigt, die einen indirekten Nachweis der Änderung des mittleren inneren Potentials (MIP) an der Korngrenze (KG) anzeigen. Am Übergang zwischen zwei Phasen findet immer eine Änderung des MIP statt (vergleichbar mit der Änderung des Brechungsindex im Fall der Lichtmikroskopie). Defokussiert man die Phasengrenze, kommt es zur Ausbildung eines Fresnelsaumes (vergleichbar mit der Becke-Linie in der Lichtmikroskopie). Befindet sich an einer Phasengrenze eine zusätzliche Phase (z.B. ein amorpher Rückstand einer ehemaligen Schmelzphase) treten an dieser Stelle zwei Fresnelsäume auf, deren Abstand i) mit der Weite der Korngrenzphase und ii) mit dem Defokus der Objektivlinse korreliert<sup>219</sup>. Trägt man diesen Defokus gegen den gemessenen Abstand der Fresnelsäume auf, kann über die Funktion

$$W = W_0 + (3\lambda\Delta f)^{1/2} \quad \text{Gl. 5-1}$$

mit  $W$ , dem gemessenen Abstand der Säume, der genutzten Wellenlänge  $\lambda$  (2.3 pm) und dem relativen Defokus  $\Delta f$  die Weite  $W_0$  der Korngrenzphase abgeschätzt werden, die den Schnittpunkt der o.g. Wurzelfunktion mit der y Achse markiert<sup>220</sup>. Abbildung 5-18 zeigt das Resultat einer solchen Messung, die Breite des Bereichs mit abweichendem MIP (z.B. hervorgerufen durch eine Korngrenzphase) beträgt 0.7 nm.

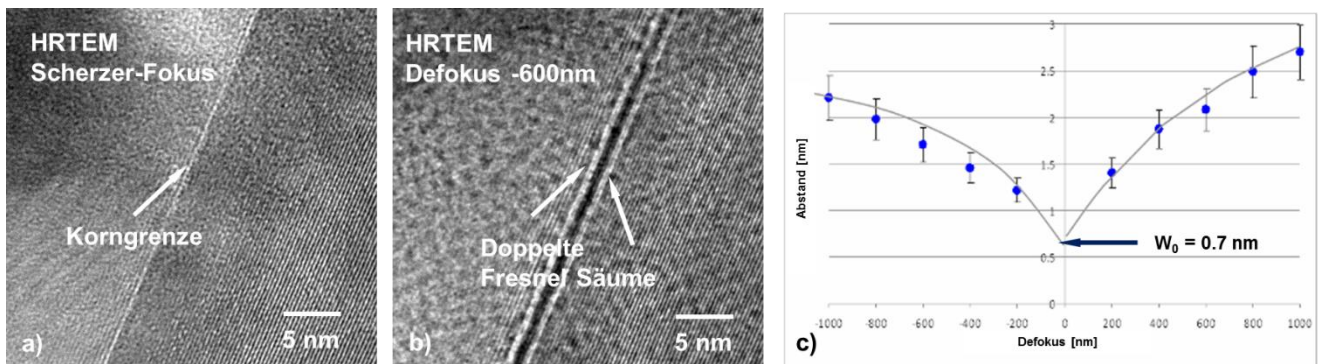


Abbildung 5-18: Defokusserie an einer Korngrenze für eine MAS Probe (900°C) mit 5 Gew.% LiF (a,b). Trägt man den relativen Defokuswert ( $f - f_{\text{Scherzer}}$ ) gegen den Abstand der entstehenden Fresnelsäume auf (c), kann die Ausdehnung  $W_0$  einer Änderung des mittleren inneren Potentials (MIP) im Graphen abgelesen werden.

Es muss betont werden, dass *jede* Änderung des MIP diesen Effekt erzeugen würde. Neben einer Korngrenzphase kann auch der korngrenznahe Einbau von Fremdatomen an der Oberfläche der MAS Kristallite diesen Effekt hervorrufen.

Um sich dem Themenfeld der Korngrenzphase weiter zu nähern, wurden höchst aufgelöste STEM Untersuchungen durchgeführt und EELS Messungen an der MAS-MAS Korngrenze durchgeführt (Abb. 5-19). Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass vorrangig nicht facettierte Korngrenzen eine Änderung des MIP aufwiesen. Ob ein Korngrenzfilm vorliegt kann in diesen Bereichen nicht beurteilt werden, da die unebenen MAS-MAS Korngrenzen eine ‚edge-on‘ Abbildung (Korngrenzenebene parallel zum Elektronenstrahl) derselben verhinderten. Die EELS Messung ergab einen signifikanten Gehalt an

F an der Korngrenze, im unmittelbar benachbarten Bereich im Korn ( $<1$  nm) nimmt der F-Gehalt deutlich ab. Dass überhaupt Fluor im MAS Kristallit messbar ist, kann ein Artefakt einer gekippten KG sein.

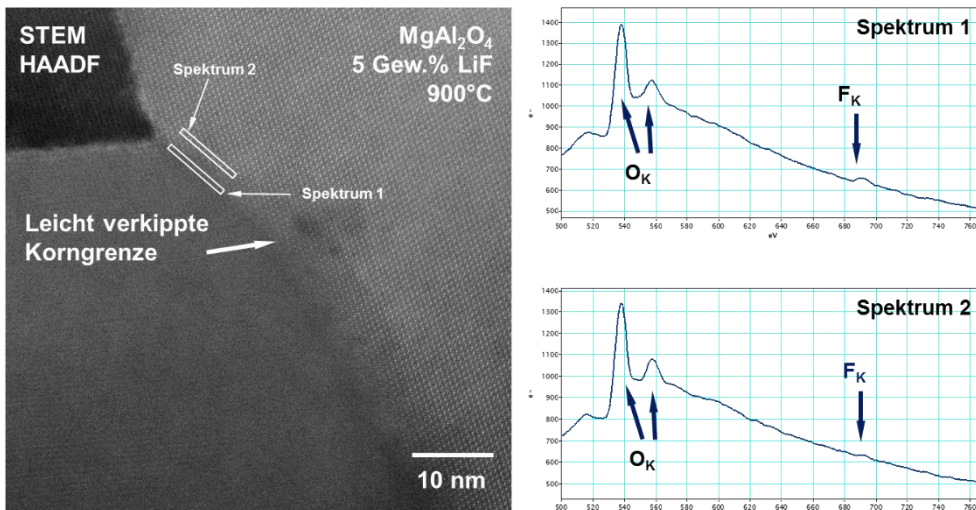


Abbildung 5-19: HRSTEM Abbildung einer MAS-MAS Korngrenze. Unmittelbar an der Korngrenze ist ein signifikanter Gehalt von Fluor nachweisbar, der in das Kristallitvolumen abnimmt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der direkte Nachweis von Lithium mittels EELS in diesem System nicht möglich war. Zwar besitzt Li eine K-Kante bei  $55\text{ eV}^{221}$ , jedoch wird diese durch die prominentere  $\text{L}_{2,3}$ -Kante des  $\text{Mg}^{2+}$  bei  $51\text{ eV}^{221}$  überlagert. Ein Nachweis mittels EDX ist zwar theoretisch möglich, jedoch nicht mit den vorhandenen EDX-Detektoren.

Deutlich höhere, mittels EDX nachweisbare Gehalte an Fluor wurden in der amorph erscheinenden Füllung der Tripelpunkte nachgewiesen (Abb. 5-20, Spektrum 1); das Volumen der MAS Kristallite enthält kein F (Abb. 5-20, Spektrum 2).

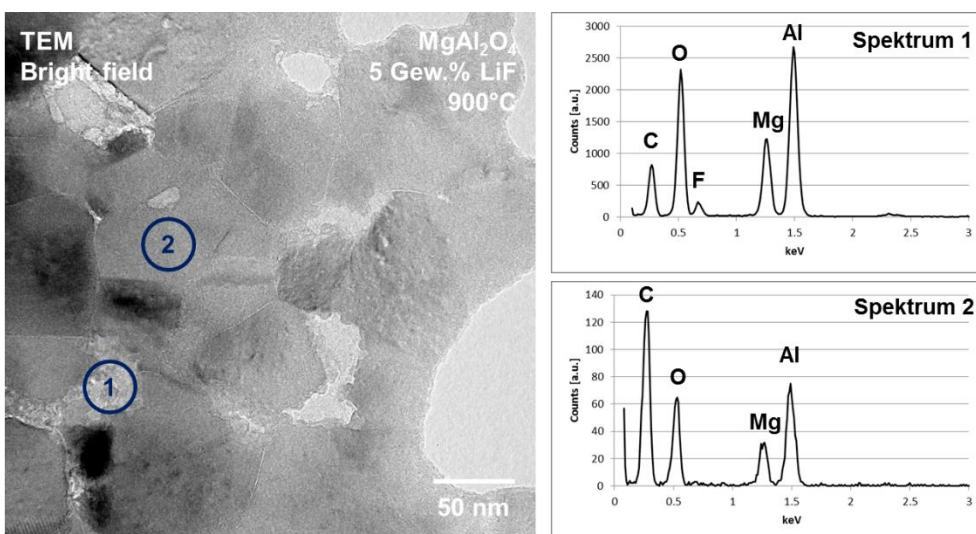


Abbildung 5-20: EDX Messung in gefüllten Porenräumen und im Volumen der MAS Kristallite. In der amorphen, die Porenräume ausfüllenden Phase konnte Fluor nachgewiesen werden.

Betrachtet man die Begrenzung der Porenräume, so fällt auf, dass es zwei verschiedene Arten gibt. Auf der einen Seite gibt es Kristallite, die im direkten Kontakt zur Schmelzphase Lösungserscheinungen zeigen, während Kristallite die in einer (hyp-) idiomorphen Form vorliegen, zum Porenraum hin

facettiert sind. In Abbildung 5-21 ist ein idiomorpher MAS Kristallit nachgezeichnet, in Abbildung 5-22 werden die beiden strukturellen Extrema der Kornmorphologie gegenübergestellt.

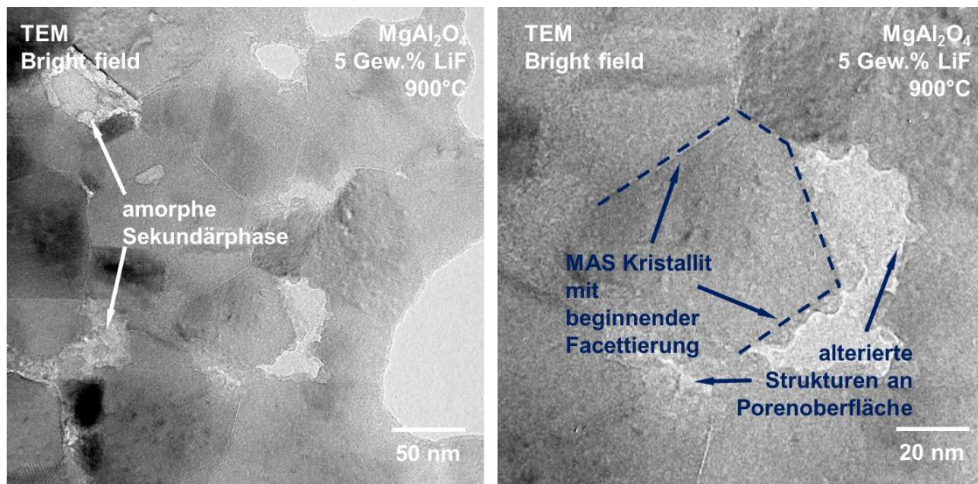
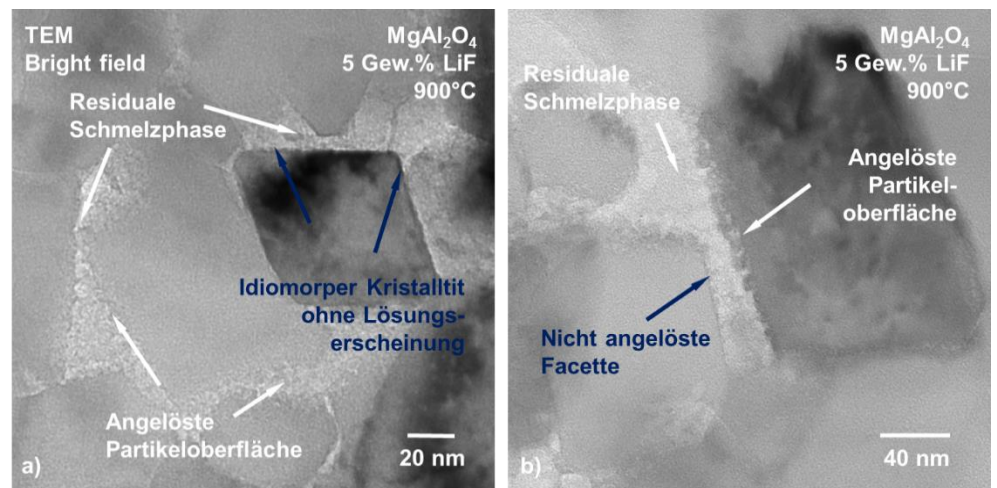


Abbildung 5-21: TEM Abbildung der gefüllten Porosität.

Während xenomorphe Kristallitoberflächen angelöst werden, scheinen bestimmte kristallografische Ebenen davon unbeeinflusst.

Abbildung 5-22: Idiomorphe Partikeloberflächen werden nicht von der Schmelzphase angelöst, der eingeschlossene Winkel deutet auf zwei  $\langle 111 \rangle$  Ebenen. Von dieser Ebene abweichende Orientierungen werden im Kontakt mit der Schmelze angelöst.



Die Tatsache, dass alle Oberflächen die von der  $\langle 111 \rangle$  Orientierung abweichen, bereits bei niedrigen Temperaturen angelöst werden, ist ein neuer Aspekt bei der Suche nach dem Sintermechanismus im System LiF-MAS. Darüber hinaus scheint es, als würden die idiomorph vorliegenden Partikel bereits bei 900°C wachsen (Abb. 5-23).

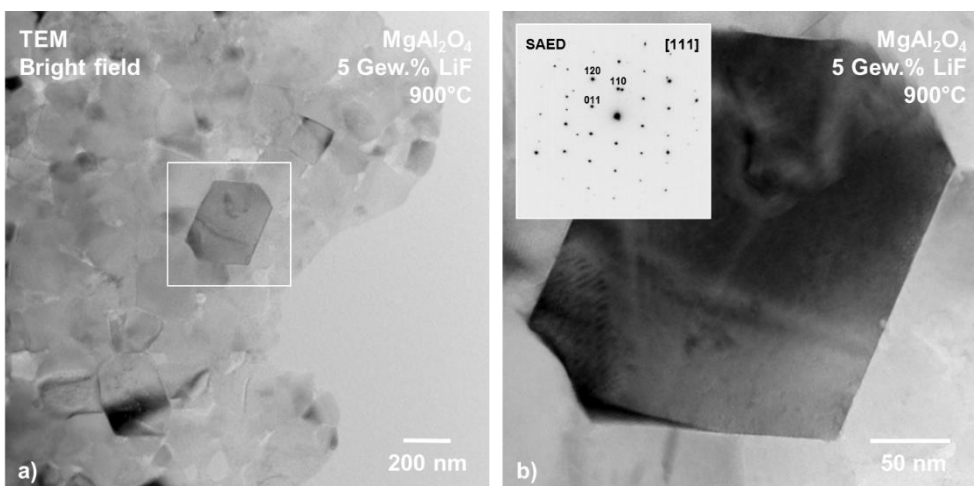


Abbildung 5-23: TEM Abbildung eines idiomorphen MAS Kristallits. Vergleicht man die Korngrößen fällt auf, dass ausschließlich diese Partikelfraktion zum Wachstum tendiert



Hinweise auf einen Wachstumsmechanismus können abgeleitet werden, betrachtet man die stabilen  $\langle 111 \rangle$  Flächen in höher aufgelösten HRTEM Aufnahmen (Abb. 5-24).

Treffen zwei idiomorphe Partikel aufeinander, ist die entstehende Korngrenze frei von jeder Benetzung (Abb. 5-24 c). Im Kontaktbereich zur residualen Schmelzphase wächst auf der Spinelloberfläche eine zweite Phase auf, die sich kristallografisch am MAS orientiert (Epitaxie). Dieser Effekt ist bekannt und wurde bereits als kristallines  $\text{MgF}_2$  identifiziert<sup>5</sup>.

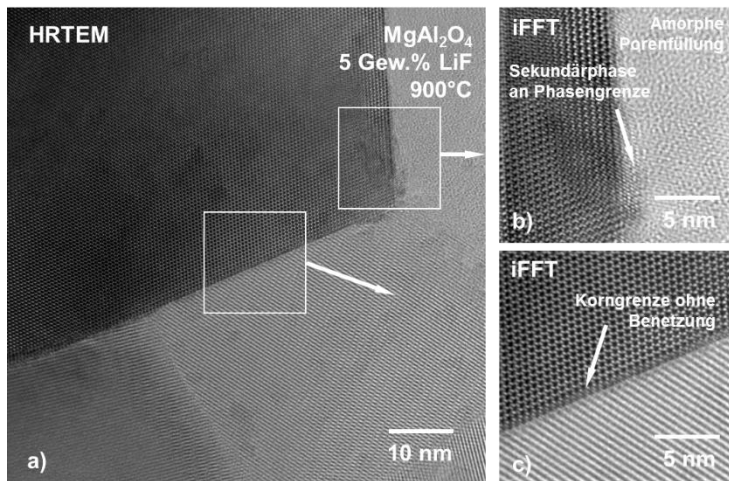


Abbildung 5-24: HRTEM Abbildung eines Tripelpunktes. Während die Korngrenze bei zwei idiomorph gewachsenen MAS Partikeln frei von Sekundärphasen ist (c), kommt es im Kontakt zur amorphen Porenfüllung zu Kristallisation von  $\text{MgF}_2$  (b).

Betrachtet man das Gefüge im gleichen Temperaturbereich aber mit einer Zugabe von nur 1 Gew. % LiF fällt auf, dass der Anteil der angelösten xenomorphen Partikel erheblich sinkt. In Abbildung 5-25 sind fast ausnahmslos idiomorphe MAS Kristallite zu erkennen, der Porenraum ist nur teilweise gefüllt und das Gefüge ist generell gröber. Diese Beobachtungen sind von zentraler Bedeutung, wenn man in einer späteren Diskussion die Rolle einer zirkulierenden Gasphase einbezieht. Es wird angenommen, dass eine solche Gasphase in direktem Zusammenhang der beschriebenen Gefügevergrößerung steht.

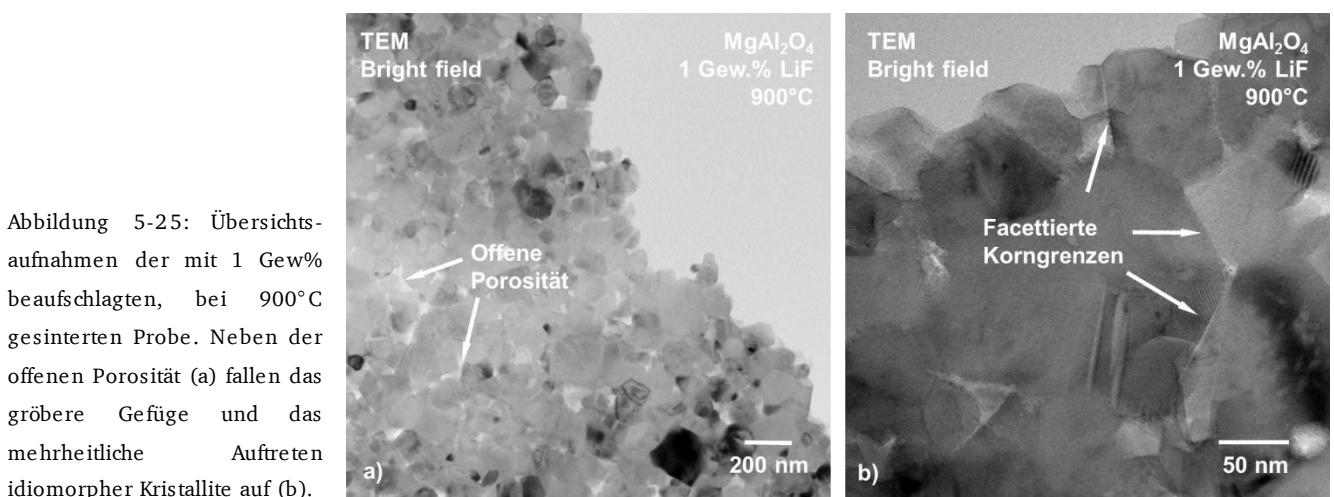


Abbildung 5-25: Übersichtsaufnahmen der mit 1 Gew% beaufschlagten, bei 900°C gesinterten Probe. Neben der offenen Porosität (a) fallen das größere Gefüge und das mehrheitliche Auftreten idiomorpher Kristallite auf (b).

Sintert man ohne LiF, findet man nahezu ausschließlich zugerundete, xenomorphe Partikel und ein Höchstmaß ungefüllter Porosität, wie in Abbildung 5-26 gezeigt.

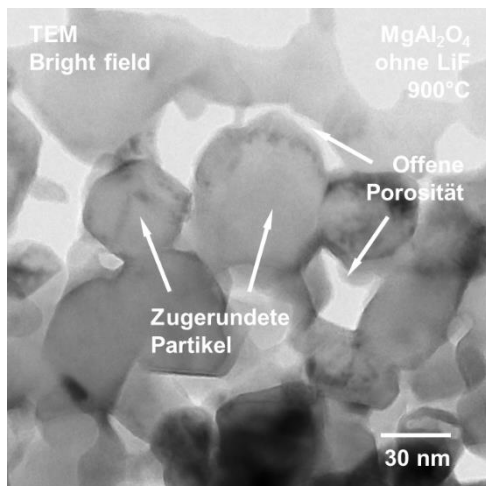


Abbildung 5-26: TEM Abbildung der LiF-frei gesinterten Probe. Die Partikel zeigen nur eine untergeordnete Vergrößerung, die Porenräume sind ungefüllt und es wurden kaum facettierte Kristallite gefunden.

### 5.3.2. Druckloses Sinterverfahren (Modellsysteme)

Um sich dem Postulat der Lösung bei niedrigen Temperaturen weiter zu nähern, wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit eine Reihe von Modellexperimenten durchgeführt. Dazu wurde u.a. dicht gesinterterte, 5x5 mm große MAS Platten planparallel poliert. Im Zentrum der Platten wurde mittels eines Dimple-Grinders (Modell 656, Gatan, Pleasanton, USA) eine Kuhle eingeschliffen, die mit ca. 5  $\mu\text{g}$  LiF Pulver (Merck, Darmstadt, Deutschland) aufgefüllt und mit einer zweiten Platte MAS abgedeckt wurde. Abbildung 5-27 (inset) zeigt den Aufbau schematisch. Anschließend wurde das Material auf 850°C bis 900°C aufgeheizt. Der experimentelle Aufbau wie auch die Ergebnisse sind in der entsprechenden BSc. Arbeit publiziert<sup>222</sup>. Es wurde mit verschiedenen Atmosphären, Halte- und Abkühlzeiten gearbeitet, darüber hinaus wurde eine Probe ohne Abdeckung gesintert, um den Einfluss einer möglichen Gasphase zu adressieren. Allen Experimenten war gemein, dass die ursprünglich polierte MAS Oberfläche angelöst wurde und typische, geometrische Oberflächen entstanden sind, die wieder den  $\langle 111 \rangle$  Flächen entsprechen (Abb. 5-27).

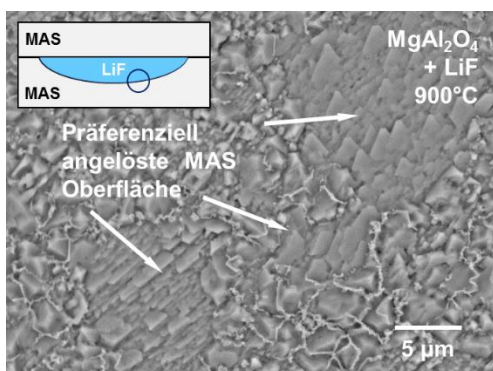


Abbildung 5-27: REM BSE Abbildung der Oberfläche einer drucklos gesinterten Probe. Bei größeren Aggregaten erkennt man eine präferentielle Lösung der Oberflächen. Das Inset zeigt schematisch die Geometrie der Modellversuche.

Ein Lösungsvorgang wurde damit bestätigt. Unerwarteter Weise wurde in diesen Proben außerdem idiomorphes  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{MgO}$  und eine Generation neugebildeter Spinelle charakterisiert. Die Bildung von  $\text{LiAlO}_2$  wurde nach Literaturlage erst ab einer Temperatur von 950°C-1000°C erwartet<sup>3, 5, 14</sup>, eine Wiederausscheidung von MAS erst ab einer Temperatur  $>1050^\circ\text{C}$ <sup>3</sup>. Zusätzlich wurde  $\text{MgO}$  als Sekundärphase bestimmt (Abb. 5-28).

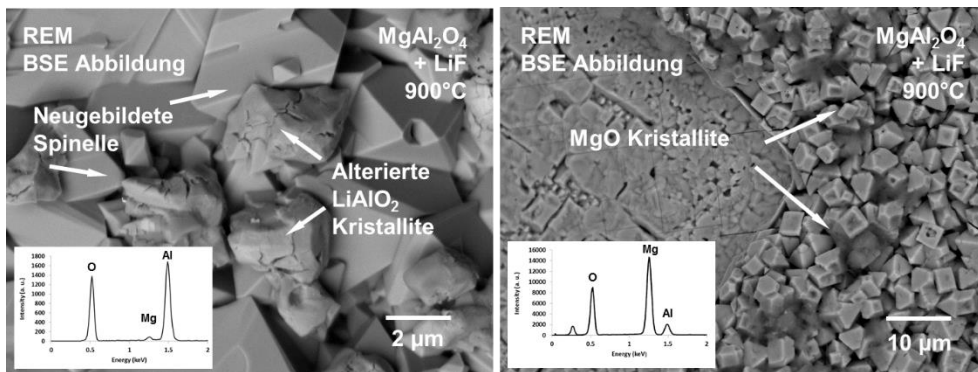


Abbildung 5-28: BSE Abbildungen einer bei 900°C ausgelagerten Probe. Neben angelösten MAS Oberflächen ist diese Probe vor allem durch das Auftreten von kristallinem LiAlO<sub>2</sub>, MgO und einer zweiten Generation Spinell charakterisiert<sup>223</sup>.

Die Phasenzuordnung erfolgte, unter Kenntnis der chemischen Zusammensetzung (Abb. 5-28 Insetts) mittels XRD, Abbildung 5-29 zeigt das Diffraktogramm der bei 900°C ausgelagerten Probe.

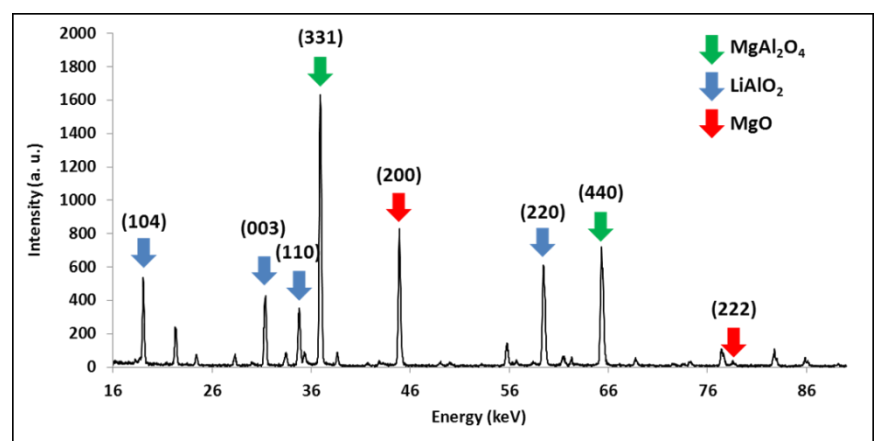


Abbildung 5-29: Diffraktogramm der bei 900°C ausgelagerten Proben. Neben Spinell und MgO wurde bei dieser Temperatur LiAlO<sub>2</sub> nachgewiesen<sup>223</sup>.

Mit dieser BSc.-Arbeit ist der erste bildliche Nachweis von LiAlO<sub>2</sub> in diesem System gelungen. Das idiomorphe Auftreten der zweiten Spinell Generation deutet auf ein freies Wachstum, unterstützt durch eine Gasphase hin. Um dies zu verifizieren, wurde eine Probe hergestellt, die nicht abgedeckt wurde; eine mögliche Gasphase kann hierbei das System verlassen. In dieser Probe wurden MgO und LiAlO<sub>2</sub> nachgewiesen, es kam jedoch nicht zur Ausscheidung der zweiten Spinell Generation. Auch in einem Experiment, in dem die Abkühlzeit stark verkürzt wurde, konnte kein Spinell bestimmt werden. Stattdessen wurden LiAlO<sub>2</sub> Kristallite in einer residualen MgO Schmelze beobachtet (Abb. 5-30).

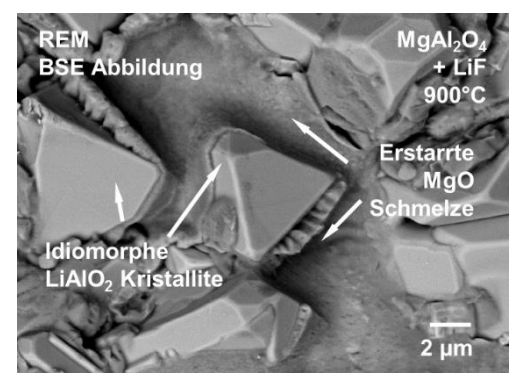


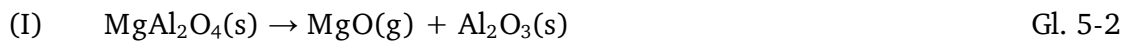
Abbildung 5-30: BSE Abbildung einer abgeschreckten Modellprobe. Außer residualer-Mg-O-haltiger Schmelze wurden perfekt idiomorphe LiAlO<sub>2</sub> Kristallite beobachtet. Zur Ausscheidung einer zweiten Generation Spinell kam es in diesem Experiment nicht.

Aus dieser Reihe von Experimenten kann man schlussfolgern, dass eine Gasphase in die Bildung neuer Spinelle involviert ist, die notwendigen Elemente werden durch Lösung des ursprünglichen Spinells

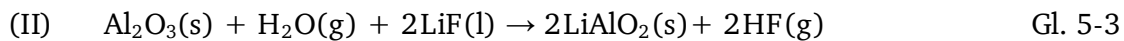
---

gewonnen<sup>222</sup>. Unter der Annahme, dass sich Wasser im System befindet (LiF ist stark hygroskopisch) kann die Reaktion für druckfreies Sintern wie folgt beschrieben werden:

Bei erhöhten Temperaturen kommt es zur Dekomposition von MAS in MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, letzteres reagiert weiter mit LiF.

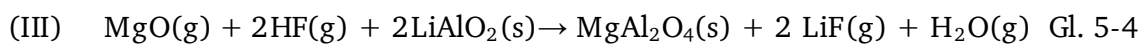


Es ist anzumerken, dass MgO nicht vollständig gasförmig vorliegt, stattdessen handelt es sich um eine Oberflächenreaktion als Resultat eines erhöhten MgO Partialdrucks über MAS.



Die freie Gibb'sche Energie für Reaktion (II) beträgt bei 900°C -123.9 kJmol<sup>-1</sup>. Die exklusive Reaktion mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zeigt sich in der Beobachtung signifikanter Anteile von MgO und bestätigt die Vorhersagen aus thermodynamischen Berechnungen<sup>14, 15</sup>. Hinweise für HF als Produkt der Reaktion (Gleichung 5-3) wurden in weiteren Modellexperimenten bei höherer Temperatur in SiO<sub>2</sub> Ampullen gefunden (Kapitel 5.4, S. 62). In diesen Experimenten war die SiO<sub>2</sub> Ampulle deutlich angeätzt.

Das Auftreten einer zweiten Generation Spinell kann als Rückreaktion beim Abkühlen beschrieben werden:



Die freie Gibb'sche Energie für die Rückreaktion beträgt -26 kJmol<sup>-1</sup> bei 900°C und -211 kJ mol<sup>-1</sup> bei 25°C, was den favorisierten Ablauf bei niedrigeren Temperaturen nahe legt. Kann die Gasphase entweichen oder wird die Probe abgeschreckt, wird die Rückreaktion unterdrückt und keine neugebildeten Spinelle beobachtet<sup>222, 223</sup>.



### ***Zusammenfassung und erste Interpretation***

Sowohl in druckunterstützten als auch in druckfreien Sinterregimen kommt es zur Lösung von Spinelloberflächen. Die entstehenden Geometrien deuten darauf hin, dass alle außer den  $\langle 111 \rangle$  Flächen angelöst werden und bestätigen die Tatsache, dass die  $\langle 111 \rangle$  Ebenen die stabilsten Oberflächen erzeugen<sup>9-11</sup>. Dies wird auch durch den oktaedrischen Habitus des natürlichen Spinells belegt. Im Fall von druckunterstützten Sinterverfahren führt dies zu einer Umkristallisation der Einzelpartikel von einer zufälligen Morphologie hin zu mehrheitlich oktaedrisch geformten Kristalliten, die nicht weiter vom LiF (das die Porenräume ausfüllt) angelöst werden. Das Maß der Umkristallisation ist abhängig vom Gewichtsanteil LiF in der Probe; bei 1 % ist dieser Prozess am effektivsten, bei 5 % sind weiterhin angelöste Flächen nachweisbar. Ohne LiF ist die Mehrheit der Partikel xenomorph. In drucklos gesinterten Modellsystemen wurde gezeigt, dass es bereits bei niedrigen Temperaturen zur Ausbildung einer Gasphase kommt, die zu einem erheblichen Massentransport führt. Eine Gasphase wird auch als Auslöser für die Umkristallisation in druckunterstützten Verfahren gesehen. Der Unterschied im Ausmaß dieser für verschiedene LiF Gehalte lässt sich mit dem Anteil des offenen Porenvolumens begründen, in dem die Gasphase zirkulieren kann.

Modellhaft von einer dichtesten Kugelpackung der MAS-Pulverpartikel (max 74%) ausgehend, beträgt das mit LiF füllbare freie Porenvolumen 26 % was bei vollständiger Füllung einem Gewichtsanteil von 2,6 % LiF entspricht. Wird nur 1 Gew. % hinzugefügt, steht das halbe Porenvolumen für die Zirkulation einer Gasphase zur Verfügung, der Umkristallisationsprozess kann daher begünstigt ablaufen. Bei der Zugabe von 5 Gew.% LiF gehen zuerst ca. 50% (2.6 Gew.%) verloren, da es, sobald der Schmelzpunkt erreicht ist, aus dem System hinausgepresst wird. Das verbleibende LiF füllt die Porenräume nahezu vollständig aus und verhindert somit die Gasphasenreaktion.

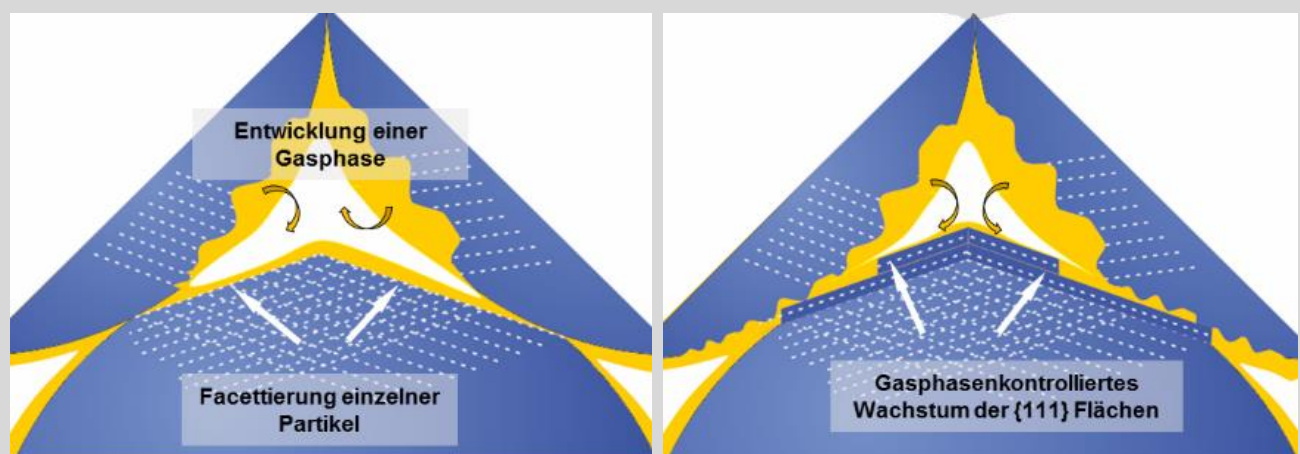
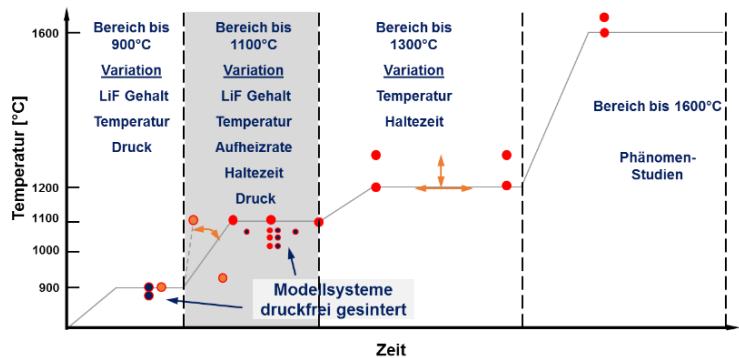


Abbildung 5-31: Schematische Darstellung einer Umlösung bei niedrigen Temperaturen. Energetisch ungünstige Ebenen werden angelöst, getragen von einem Gasphasenprozess wachsen bevorzugt die energetisch günstigen  $\langle 111 \rangle$  Flächen.



## 5.4. Bereich bis 1100°C

Im Temperaturfenster zwischen 900°C und 1100°C wird weitere Verdichtung und ein bimodales Kornwachstum beobachtet. Um diesem Effekte nachzugehen wurden neben dem LiF-Gehalt die zweite Aufheizrate und die Haltezeit bei 1100°C variiert. Zusätzlich wurden eng gestufte Abbruchzyklen und druckfrei gesinterte



Modellsysteme untersucht. Aus der in Kapitel 5.3 beschriebenen Überlegung zum maximal möglichen LiF-Gehalt, dem in Abbildung 5-33 gezeigten Resultat und der Tatsache, dass industriell gefertigter MAS die höchste Transmissivität bei der Zugabe von max. 1.3 Gew.% erreicht, wurde im Folgenden hauptsächlich an Proben mit 1 Gew.% LiF gearbeitet.

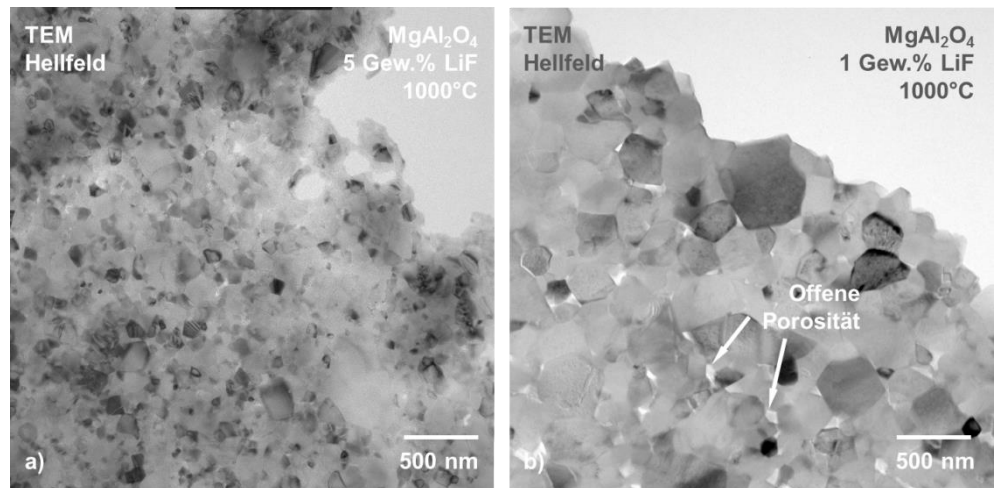
### Erwartungen

Im Temperaturfenster zwischen 900°C und 1100°C wird von verschiedenen Autoren die Reaktion von MAS mit LiF erwartet. Neben der Bildung von  $\text{MgF}_2 + \text{LiAlO}_2$  als transiente Phasen bei 1000°C und der nachfolgenden Rückreaktion zu MAS bei 1050°C<sup>5-8</sup> wird von einer, durch LiF getriggerten Dekomposition von MAS zu  $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , gefolgt von der selektiven Reaktion zwischen LiF und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter der Bildung von  $\text{LiAlO}_2$  (+MgO)<sup>14, 15</sup> berichtet. Zusätzlich wird in diesem Temperaturbereich das Entfernen von Kohlenstoffverunreinigungen durch die Bildung von einer  $\text{CF}_x$  Phase vermutet<sup>19, 20</sup>. Ein prominentes Großkornwachstum wird mit dem Einbau von Leerstellen und der damit verbundenen erhöhten Volumendiffusion begründet. Als Ursachen für die Bildung von Leerstellen werden der Einbau von Li und F in das MAS Gitter<sup>2, 3, 7, 18, 23, 24</sup> und Verschiebungen in der MAS Stöchiometrie<sup>44, 124, 202-204</sup> gesehen.

### 5.4.1. Druckunterstütztes Sinterverfahren

Eine Erhöhung der Sintertemperatur auf 1000°C bewirkt eine Gefügevergrößerung, wobei das Maß des Kornwachstums abhängig vom Gewichtsanteil des zugegebenen LiFs ist. Neben einer nach wie vor teilgefüllten Porosität sind Einzelkristallite zu beobachten, die einen Wachstumsvorteil gegenüber anderen Partikeln haben. Abbildung 5-32 gibt einen Überblick über das Gefüge bei Zugabe von a) 5 Gew. % LiF und vergleicht es mit dem Gefüge bei Zugabe von b) 1 Gew. % LiF. Es fällt auf, dass es bei einem LiF Gehalt von 5 Gew. % kaum freien Porenraum gibt, nur wenige idiomorphe MAS Kristallite auftreten und das Gefüge signifikant feinkörniger ist.

Abbildung 5-32: TEM Hellfeld Aufnahmen des Gefüges bei 1000°C nach Zugabe von a) 5 Gew.% und b) 1 Gew.% LiF. Neben der teilgefüllten Porosität fällt auf, dass das Gefüge für 1 Gew.% deutlich gröber ist.



Bei dieser Temperatur erkennt man erste Ansätze für eine bimodale Entwicklung des Gefüges. Weiterhin erkennt man, dass sich diese Kristallite der idiomorphen Form annähern und intrinsische Kontrastvariationen zeigen, die bei kleineren Partikeln fehlen (Abb. 5-33).

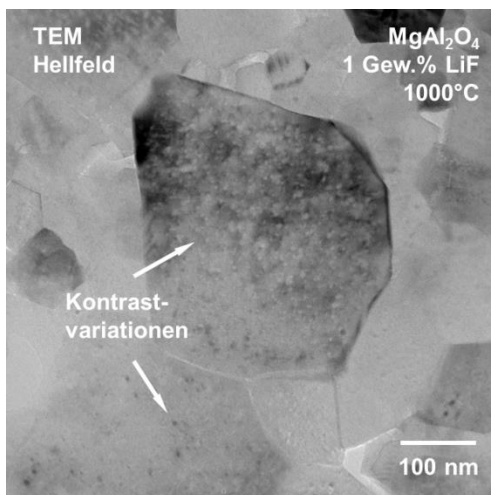


Abbildung 5-33: TEM Hellfeld Aufnahme einer mit 1 Gew.% versetzten Probe bei 1000°C. In größeren Kristalliten erkennt man eine typische Kontrastvariation, die in bestimmten Orientierungen der Probe zum Elektronenstrahl besonders deutlich wird.

Dieser neue Aspekt der Gefügeentwicklung ist in den Abbildungen 5-34 und 5-35 höher aufgelöst gezeigt. Die angesprochenen Kontrastvariationen in größer gewachsenen Kristalliten stellen sich bei höherer Vergrößerung als sog. ‚Coffee-Bean‘-Kontraste heraus, die sich am Gitter des MAS orientieren und je nach Orientierung des Partikels entweder einen Winkel von ca. 54° (in der [110] Orientierung, Abb. 5-34) oder 90° (in der [100] Orientierung, Abb. 5-35) einschließen.

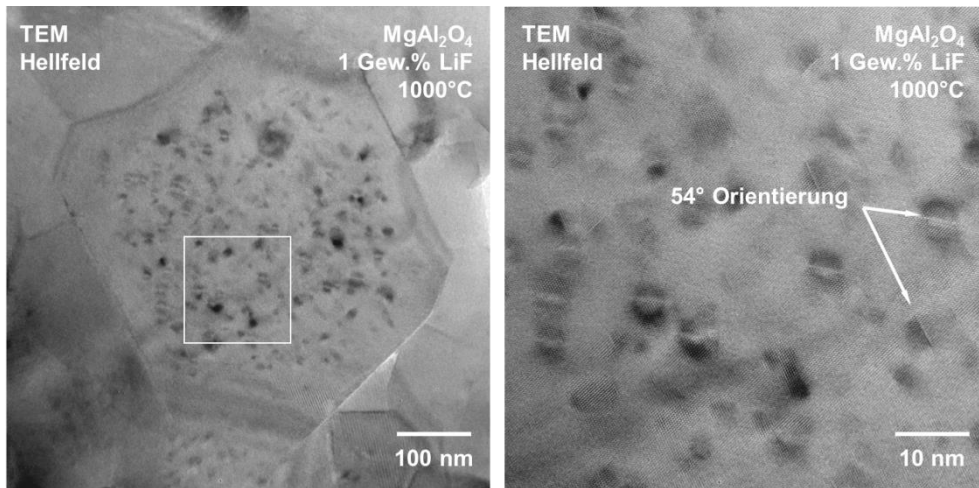
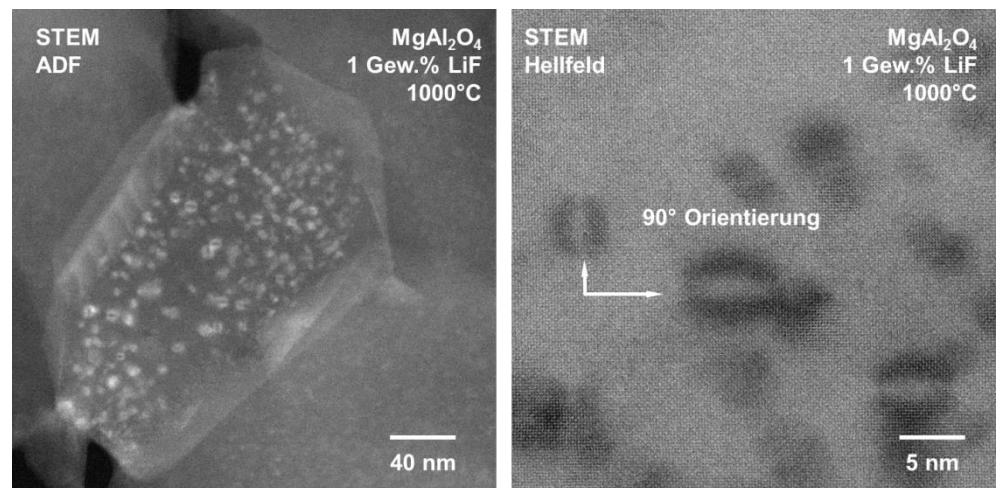


Abbildung 5-34: TEM Abbildung eines MAS Kristallits in [110] Orientierung mit Kontrastvariation. Bei höherer Vergrößerung sieht man einen ‚Coffee-Bean‘-Kontrast mit eingeschlossenen Winkeln von ca. 54°.

Abbildung 5-35: TEM Abbildung eines Kristallits in [100] Orientierung mit Kontrastvariation. Bei höherer Vergrößerung sieht man einen ‚Coffee-Bean‘-Kontrast mit eingeschlossenen Winkeln von 90°.



Die Ursache solcher Kontraste liegt in einer lokal eng begrenzten Änderung der Beugungsbedingung. Abbildung 5-36 zeigt dies stark vereinfacht. Werden in ein als perfekt angenommenes Gitter ebenenweise i) Leerstellen oder ii) Fremdatome eingebaut, kommt es i) zu einer lokalen Relaxation oder ii) Stauchung des Gitters (wenn die Fremdatome größer als die substituierten Atome sind). Welche Ebenen von einer Substitution betroffen sind, ergibt sich aus der Orientierung der Kontraste zueinander. Die einzige Möglichkeit, die Winkelbeziehungen zwischen den eingeschobenen Ebenen zu erzeugen, ist eine lokale Änderung in der Besetzung der  $\langle 111 \rangle$  Ebenen, wie in Abbildung 5-37 schematisch gezeigt.

Abbildung 5-36: Vereinfachtes Schema zur Entstehung des ‚Coffee-Bean‘-Kontrastes am Beispiel von eingebauten Leerstellen. Die entstehende Relaxation des Grundgitters bewirkt eine lokale Änderung der Beugungsbedingung.





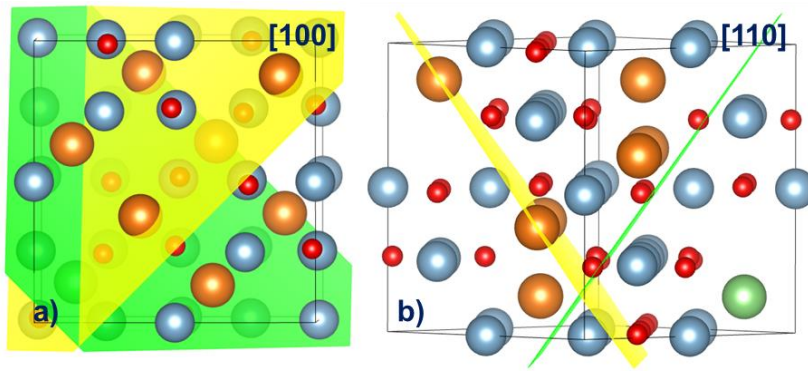


Abbildung 5-37: Modell einer MAS Elementarzelle nahe der a) [100] und b) [110] Orientierung. Die Spuren der  $\langle 111 \rangle$  Ebenen schneiden sich a) mit  $90^\circ$  und b)  $54^\circ$ .

Um sich der Ursache dieser lokalen Gitterverzerrungen zu nähern, wurden STEM Untersuchungen in atomarer Auflösung durchgeführt. Da die Intensität ( $I$ ) von projizierten Atomsäulen mit dem Quadrat der Ordnungszahl skaliert ( $I \sim Z^{1.7}$ )<sup>224</sup>, wurden im Kern der Kontrastvariationen Intensitätsprofile erstellt und ausgewertet. Abbildung 5-38 zeigt das Prinzip schematisch. Während im ungestörten Gitter eine homogene Kontrastverteilung auf den projizierten Positionen der jeweiligen Atomsäulen erwartet wird, verändert der Einbau von Leerstellen oder Fremdatomen die Intensitätsverteilung.

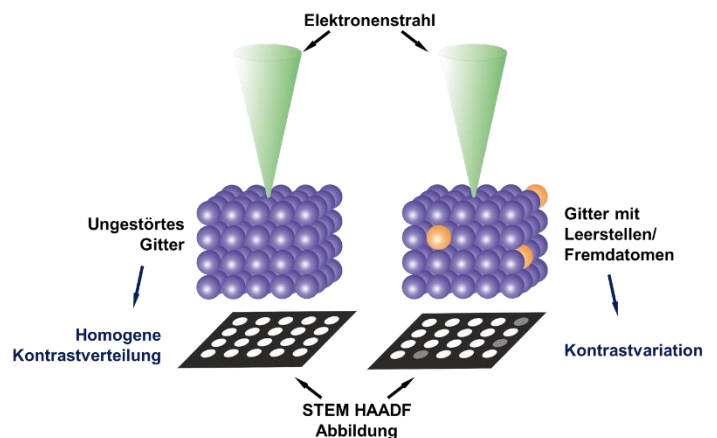


Abbildung 5-38: Schematische Darstellung hochauflösender STEM Untersuchungen. Aus dem Vergleich der Intensitäten in ungestörten Bereichen mit denen im Zentrum der „Coffee-Bean“-Kontraste, kann auf den Einbau von Fremdatomen bzw. Leerstellen geschlossen werden.

Dazu wurde jeweils ein Annular Bright Field (ABF) und ein High Angle Annular Dark Field (HAADF) Bild eingezogen. In der ABF Abbildung sind die Spannungskonturen deutlich erkennbar (Abb. 5-39 a), deren Position wurde in die HAADF Abbildung übertragen (Abb. 5-39b). Anschließend wurden Intensitätsprofile angefertigt und paarweise mit einem Referenzprofil im ungestörten Bereich verglichen.

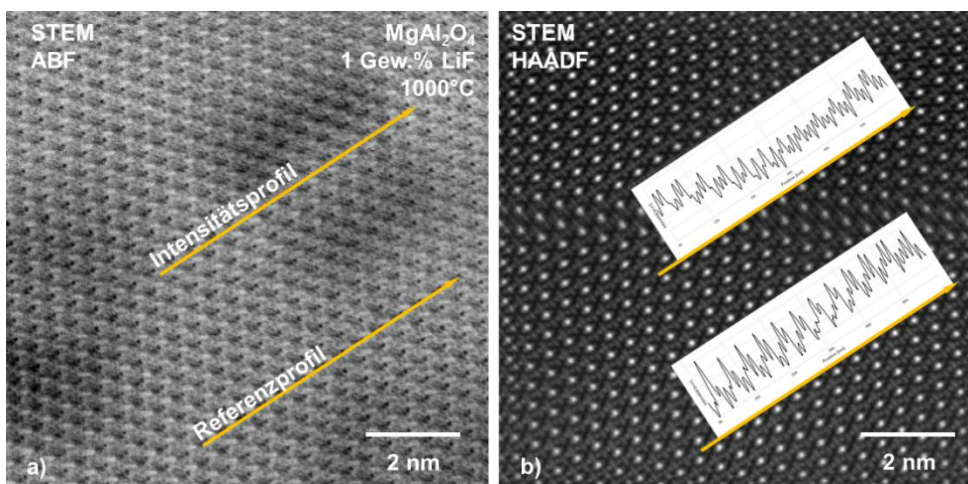


Abbildung 5-39: Hochauflöste STEM Abbildungen der Spannungskontaste. Im Annular Bright Field (ABF) Bild sind die Spannungskontaste zu sehen, deren Position ins High Angle Annular Dark Field (HAADF) Bild übertragen wurden.

Die dargestellte [110] Orientierung wurde gewählt, um Atomsäulen abzubilden, die aus nur einer Atomsorte bestehen. Auf diese Weise kann ein eventueller Einbau den jeweiligen Atomarten zugeordnet werden. In den experimentellen Bildern wurden im Bereich der Kontrastvariation und in einem Referenzbereich jeweils 3 Intensitätsprofile erstellt (Abb. 5-40); die Profile A und B erfassen Al- und O-Positionen in unterschiedlicher Besetzungsdichte, das Profil C erfasst die Mg-Säulen. Die Zuordnung der Intensitätsverteilung erfolgte mittels Bildsimulation, dessen Basis das in Abbildung 5-40 gezeigte Modell der Einheitszelle ist.

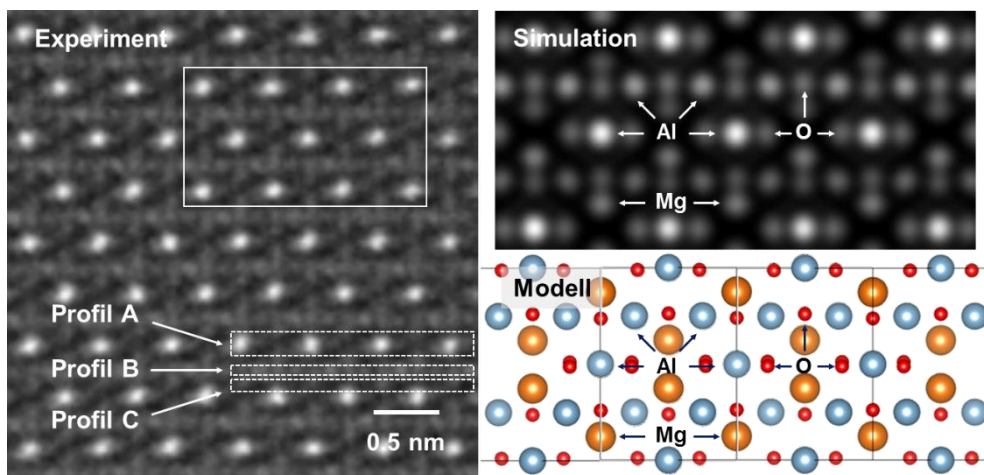


Abbildung 5-40: HAADF Abbildung des Spinells in [110] Orientierung. Die Intensitätsverteilung lässt sich isolierten Atomsäulen zuordnen; dies wurde mittels Bildsimulation verifiziert.

Scannt man über das Profil A das abwechselnd Al- und O-Säulen darstellt, ist kein signifikanter Unterschied zwischen dem Kernbereich des ‚Coffee-Bean‘-Kontrastes (Abb. 5-41 a) und dem Referenzbereich (Abb. 5-41 b) erkennbar.

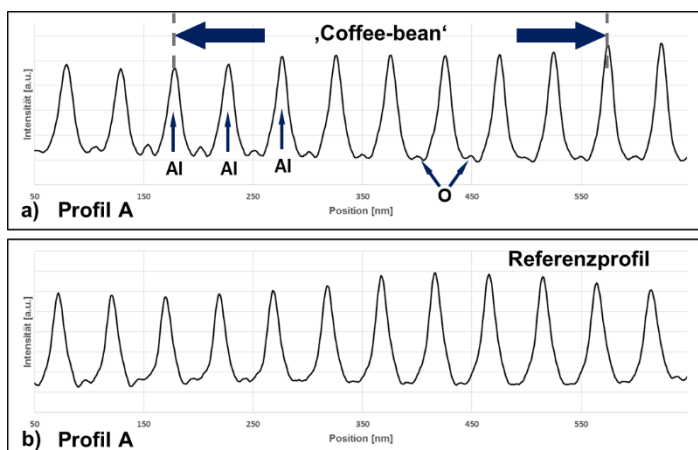


Abbildung 5-41: Vergleich der Intensitäten zwischen a) dem Kernbereich des Coffee-Bean Kontrastes und b) dem ungestörten Referenzbereich für das Scanprofil A. Die sich ergebenden Intensitätsverteilungen zeigen keinen signifikanten Unterschied.

Das Bild ändert sich, vergleicht man die Intensitätsprofile B. Die Abbildung 5-42a zeigt das Intensitätsprofil B im Referenzbereich. Das in Abbildung 5-42b vergrößerte Intensitätsprofil für eine halbe Elementarzelle korreliert mit einem entsprechenden Profil für die simulierte Abbildung, die Intensitäten lassen sich ungestörten Al- bzw. O-Säulen zuordnen.

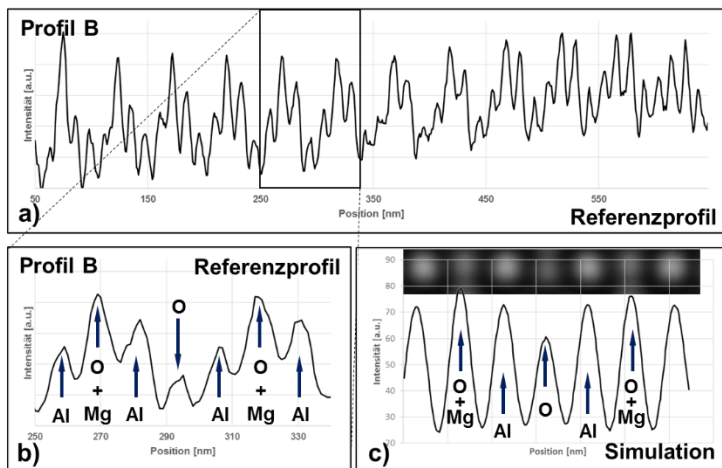


Abbildung 5-42: Intensitätsprofil B für den Referenzbereich. Die Intensitätsverteilung lässt sich anhand des simulierten Bildes rekonstruieren, es werden reine Al und O Säulen abgebildet.

Im Vergleich dazu verändert sich das Profil für den Kernbereich des ‚Coffee-Bean‘-Kontrastes. Werden im Referenzbereich intensive Al-Säulen und weniger intensive O-Säulen abgebildet, so ist die Intensitätsverteilung in Abbildung 5-43 (a) und (b) invertiert. Im Bereich der Kontrastvariation erscheinen die Al-Positionen erheblich weniger intensiv. Dieses Muster ist für den gesamten Bereich der Kontrastvariation und für unterschiedliche Kernbereiche signifikant.

Abbildung 5-43 (c) zeigt das Ergebnis einer Simulation auf der Basis eines Modells, in dem die Hälfte der Al-Positionen an diesen Stellen mit Li besetzt wurde (Abb. 5-44). Diese Substitution oder der Einbau von Al-Leerstellen erzeugt ein Intensitätsprofil, das dem des Experimentes nahe kommt.

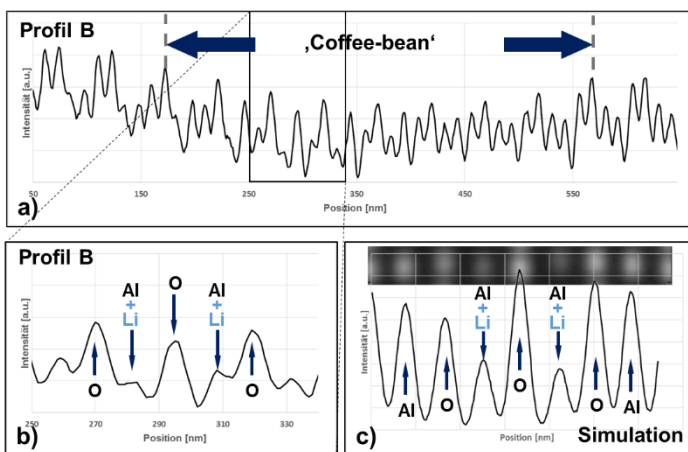
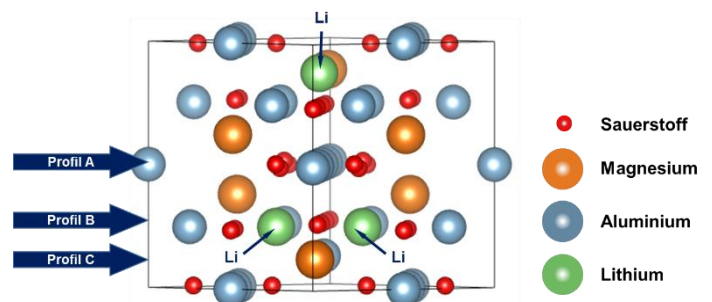


Abbildung 5-43: Intensitätsprofil B der weniger dicht besetzten Al- und O-Positionen im Bereich der Kontrastvariation. Im Vergleich zum Profil aus dem ungestörten Bereich (Abb. 5-42) sind die Intensitäten der Al- bzw. O-Positionen invertiert (b). Das Profil der Simulation (c) eines Modells, in dem Al mit Li ersetzt wurde (Abb. 5-44), lässt auf den Einbau von Li (oder Leerstellen) schließen.

Abbildung 5-44: Modell einer MAS Einheitszelle in leicht verkippter [110]-Orientierung. Zur Simulation der Intensitätsprofile wurde i)  $\text{Al}^{3+}$  und ii)  $\text{Mg}^{2+}$  partiell mit  $\text{Li}^+$  substituiert.



Die Verteilung der Intensitäten für das Mg-Profil C (Abb. 5-45) ist weniger eindeutig. Es ergibt sich aus experimentellen Problemen ein Mischsignal aus Mg und Al Intensitäten (aus Profil B), sowie eine Variationen der Intensitäten innerhalb des Profils. Dies wurde als ein Effekt einer Dickenvariation im

Bereich der Kontrastvariation interpretiert. Überträgt man diese Dickenvariation des Al Signals (auf das Mg-Signal, erkennt man auch dort eine Intensitätsvariation im Kernbereich der Coffee-Bean Struktur.

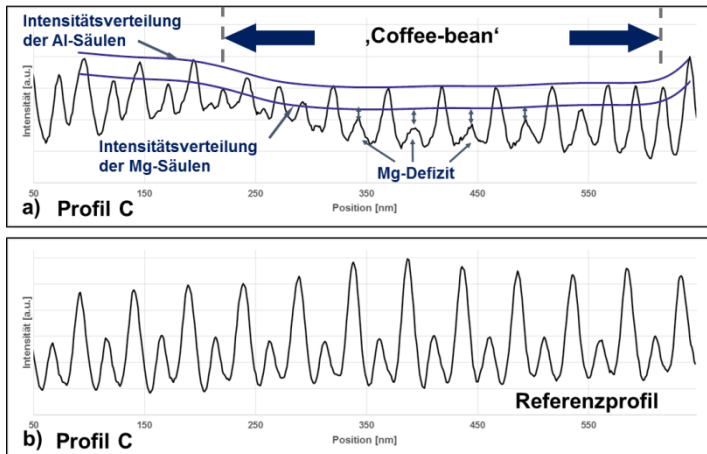


Abbildung 5-45: Intensitätsverteilung des Mg-Signals a) im Kernbereich der Kontrastvariation und b) im Referenzbereich. Eine übergeordnete Variation (im Al-Mischsignal) wurde als topografischer Effekt interpretiert, der Übertrag dieser auf die  $Mg^{2+}$  Positionen lässt dort eine Abnahme der Intensitäten erkennen.

Abbildung 5-46 zeigt die Abnahme der Intensität der Mg Positionen, wenn die Hälfte der  $Mg^{2+}$  Atome mit  $Li^+$  substituiert wird.

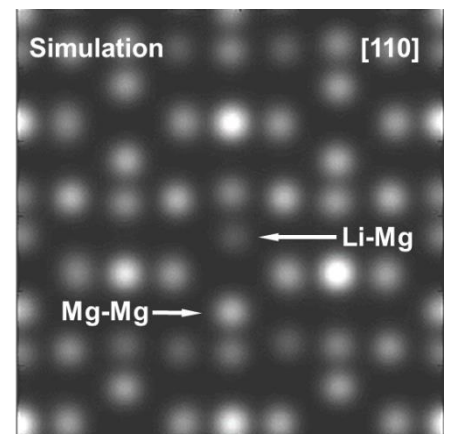
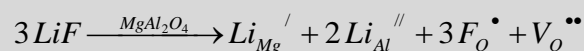


Abbildung 5-46: Simulierte Kontrastvariation bei der Substitution von  $Mg^{2+}$  durch  $Li^+$ .

### ***Erhöhung der Diffusivität durch den Einbau von Fremdatomen und Leerstellen***

Ab einer Temperatur von 1000°C werden erstmals geordnet auftretende Kontrastvariationen beobachtet. Die Auswertung der, den Coffee-Bean-Kontrast erzeugende Strukturen mittels höchst aufgelöster HAADF Abbildungen, in Kombination mit Bildsimulation lässt den Schluss zu, dass es zum Einbau von Li in das MAS Gitter kommt. Einen Hinweis auf den Einbau von Fluor gibt es nicht. Es wird sowohl  $Al^{3+}$  als auch  $Mg^{2+}$  mit  $Li^+$  substituiert, zur Gewährleistung des Ladungsausgleichs muss es zusätzlich zum Einbau von Sauerstoffleerstellen kommen, wie nachfolgend in der Kröger-Vink Notation gezeigt.



Um die Gefügeentwicklung bis zu einer Temperatur von 1100°C detailliert zu charakterisieren, wurden in diesem Temperaturbereich Modellproben hergestellt, deren Sinterzyklus bei 1030°C, 1050°C, 1070°C und letztlich 1100°C abgebrochen wurde.



In Abbildung 5-47 erkennt man die Entwicklung eines deutlich bimodalen Gefüges, anormal gewachsene Kristallite zeigen einen idiomorphen, oktaedrischen Habitus. Der Beginn des ausgeprägten Wachstums liegt im Bereich zwischen 1030 und 1050°C.

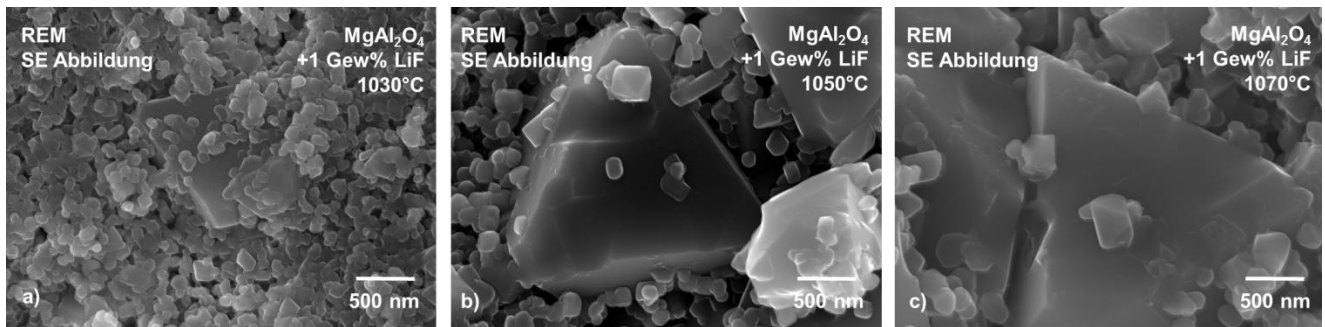


Abbildung 5-47: REM-SE Abbildungen bei a) 1030°, b) 1050°C und c) 1070°C. Zwischen 1030°C und 1050°C setzt ein anormales Kornwachstum ein, das zu einem bimodalen Gefüge mit idiomorphen Kristalliten führt.

Abbildung 5-48 verifiziert, dass diese Gefügeentwicklung an das LiF gebunden ist. Sintert man ohne LiF, bleibt das Gefüge bis 1100°C unimodal und feinkörnig.

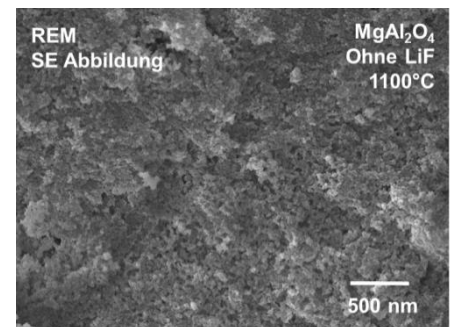


Abbildung 5-48: REM-BSE Abbildung des Gefüges, wenn ohne LiF gesintert wird. Das Gefüge bleibt unimodal und feinkörnig.

Das Einsetzen des Großkornwachstums zwischen 1030°C und 1050°C lässt sich noch besser aus den in Abbildung 5-49 gezeigten TEM Übersichtsaufnahmen ableiten.

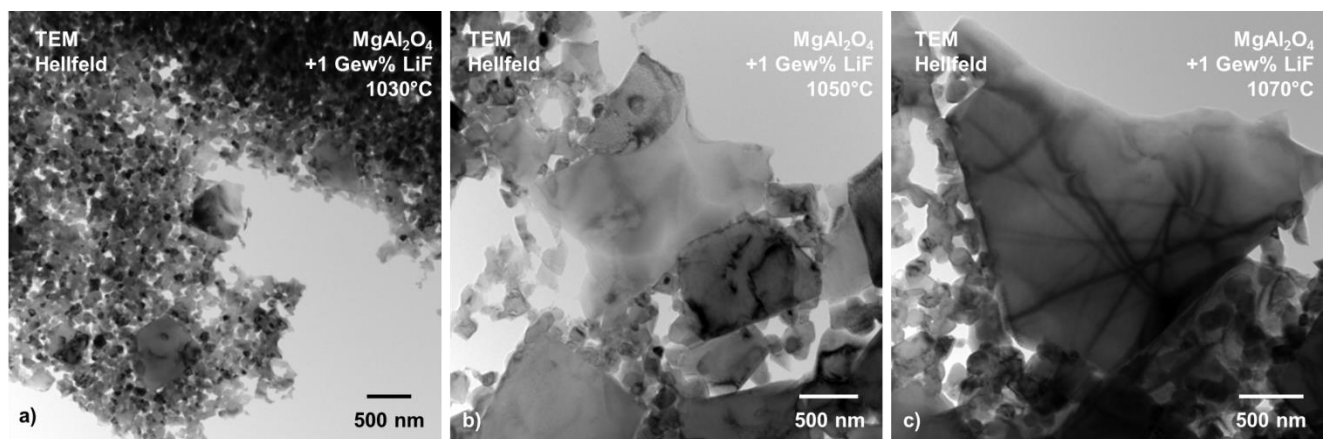


Abbildung 5-49: TEM Übersichtsaufnahmen des Gefüges bei a) 1030°, b) 1050°C und c) 1070°C. Während bei 1030°C einzelne Kristallite zu wachsen beginnen, setzt im Temperaturbereich bis 1070°C ein ausgeprägtes Großkornwachstum ein.

Während bei 1030°C noch große Volumenbereiche das Gefüge der 1000°C Probe zeigen (Abb. 5-49 a), bewirkt die Erhöhung um nur 20°C eine Vervielfachung des Volumens der bei 1030°C bereits angelegten größeren Kristallite. Beim Wachstum werden ab 1050°C kleinere Kristallite überwachsen (Abb. 5-50), das ursprüngliche Gefüge ist anhand der Kontraste gut zu erkennen. Diese internen Kontraste sind Ausdruck einer leichten Abweichung der Orientierung der überwachsenen Kristallite



zum Wirtskristall. Dieses Gefüge ist ein Hinweis auf eine hohe Mobilität der Korngrenzen. In den anormal großen Kristalliten sind weiterhin interne Kontrastvariationen erkennbar (Abb. 5-50 b).

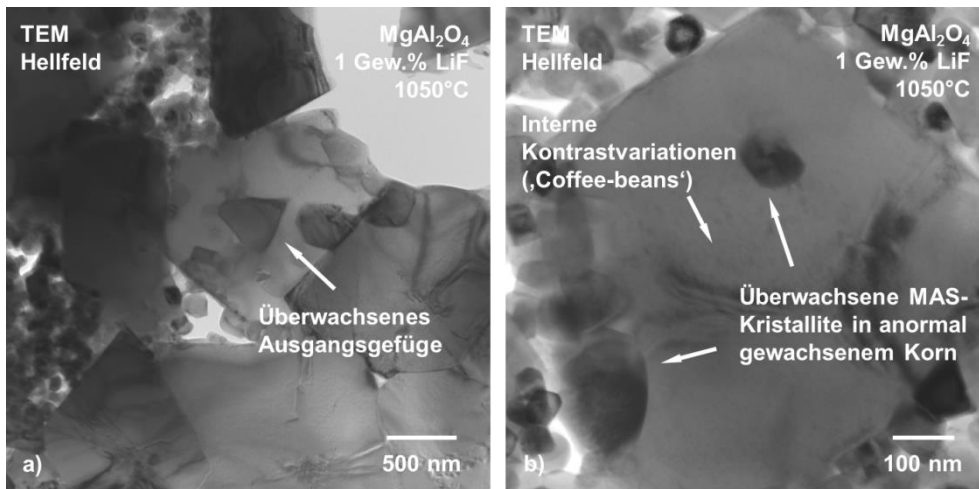


Abbildung 5-50: TEM Abbildung des Gefüges bei 1050°C. Anormal wachsende Kristallite überwachsen kleinere Partikel des Ausgangsgefüges (a), es sind weiterhin interne Kontrastvariationen zu beobachten (b).

Dieser Prozess setzt sich bis zu einer Temperatur von 1070°C fort. Ab dieser Temperatur werden erstmals geschlossene Porenräume beobachtet, die vollständig von einer Sekundärphase ausgefüllt werden (Abb. 5-51).

Abbildung 5-51: TEM Aufnahmen des Gefüges bei 1070°C. Ab dieser Temperatur treten Bereiche mit geschlossener Porosität auf, die vollständig mit einer Sekundärphase ausgefüllt sind.

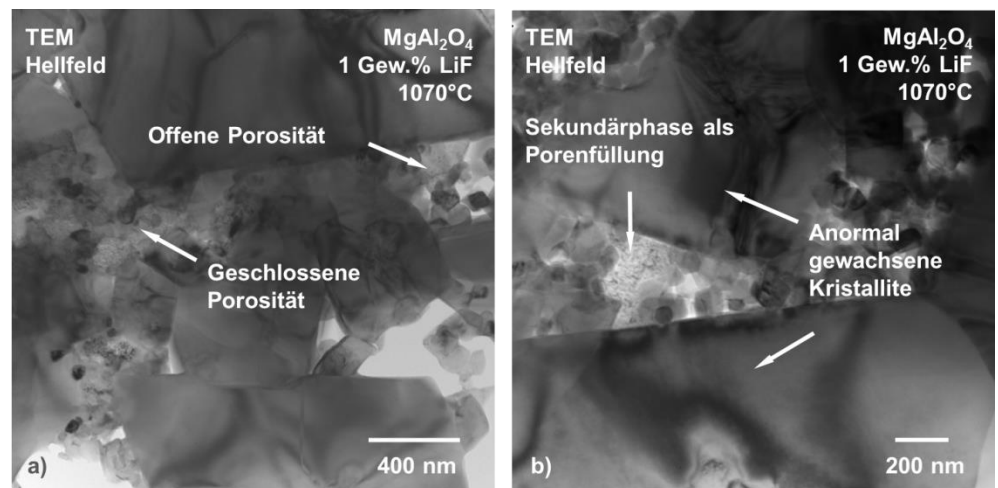


Abbildung 5-52 zeigt beispielhaft die Analyse dieser Sekundärphase. Die veränderliche Kontrastierung, bei Änderung der Orientierung der Probe lässt den Schluss zu, dass es sich um eine kristalline Phase handelt. Durch die Kombination von EDX-Messungen und der Elektronenbeugung wurde diese Phase als  $\text{MgF}_2$  identifiziert. Die Tatsache, dass die Porenräume vollständig mit  $\text{MgF}_2$  ausgefüllt sind, lässt den Schluss zu, dass diese Phase bei 1070°C zumindest als Flüssigphase, wenn nicht sogar als Festphase vorliegt. Würde es sich um eine Gasphase handeln, wären nach Abkühlung Hohlräume zu erwarten, die sich beim Kondensieren derselben bilden (Vakuumbblasen).

Diese Beobachtung verschiebt die, in der Literatur angegebenen Temperatur<sup>5-8</sup> für die Bildung von  $\text{MgF}_2$  um 50-70°C zu höheren Temperaturen.

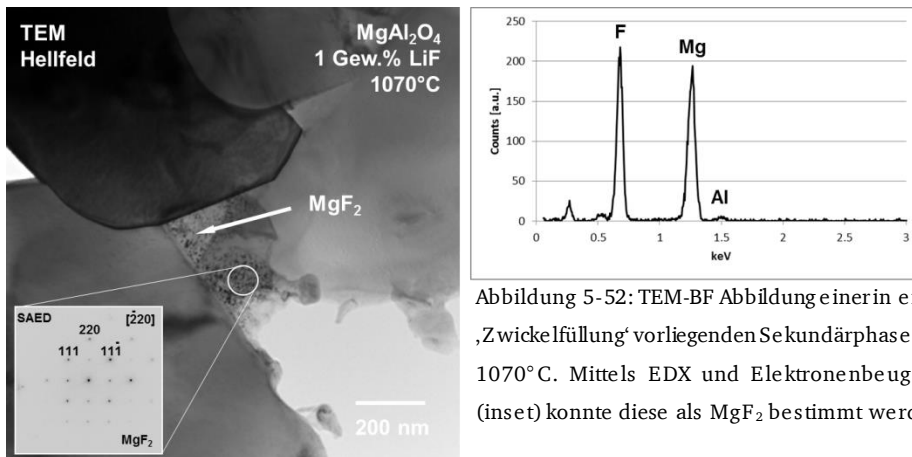


Abbildung 5-52: TEM-BF Abbildung einer in einer 'Zwickelfüllung' vorliegenden Sekundärphase bei 1070°C. Mittels EDX und Elektronenbeugung (inset) konnte diese als  $\text{MgF}_2$  bestimmt werden.

Ab einer Temperatur von 1070°C wird  $\text{MgF}_2$  als Sekundärphase in jeder weiteren Probe der Abbruchzyklen bis 1300°C nachgewiesen. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich ausschließlich in geschlossenen Porenräumen bildet und keine Wegsamkeit hat, um die Probe zu verlassen, außer durch eine Diffusion entlang der Korngrenzen. Abbildung 5-53 zeigt die Kristallisation von  $\text{MgF}_2$  bei 1100°. Eine, für den in Abbildung 5-52 b gezeigten Bereich durchgeführte Elementverteilung (Abb. 5-54) zeigt, dass neben Magnesium und Fluor keine weiteren Elemente in die kristalline Sekundärphase eingebaut wurden.

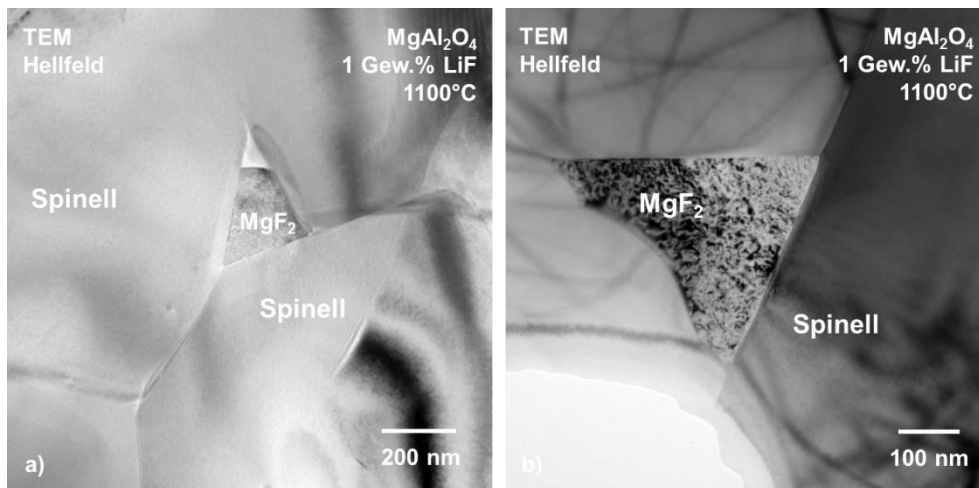


Abbildung 5-53: Auch bei 1100°C werden alle geschlossenen Porenräume mit kristallinem  $\text{MgF}_2$  ausgefüllt.

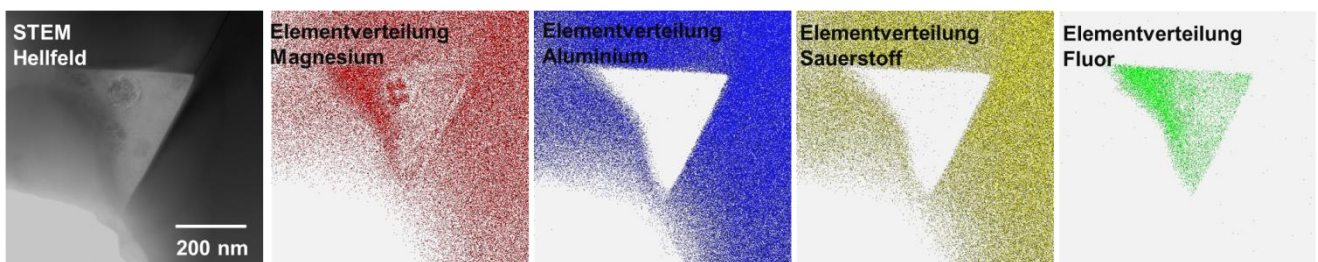


Abbildung 5-54: Elementverteilung einer vollständig ausgefüllten Pore. Außer Magnesium und Fluor werden keine weiteren Elemente in die kristalline Sekundärphase eingebaut.

Nach dem Erreichen der zweiten Haltezeit bei 1100°C stoppt die Gefügeentwicklung. Eine Verdopplung der Haltezeit von einer auf zwei Stunden, bewirkt keine signifikante Änderung der Korn-

und Porengrößen oder der Porenverteilung. Neben der mit  $\text{MgF}_2$  gefüllten, geschlossenen Porosität (Abb. 5-55) gibt es weiterhin Bereiche offener Porosität (Abb. 5-56).

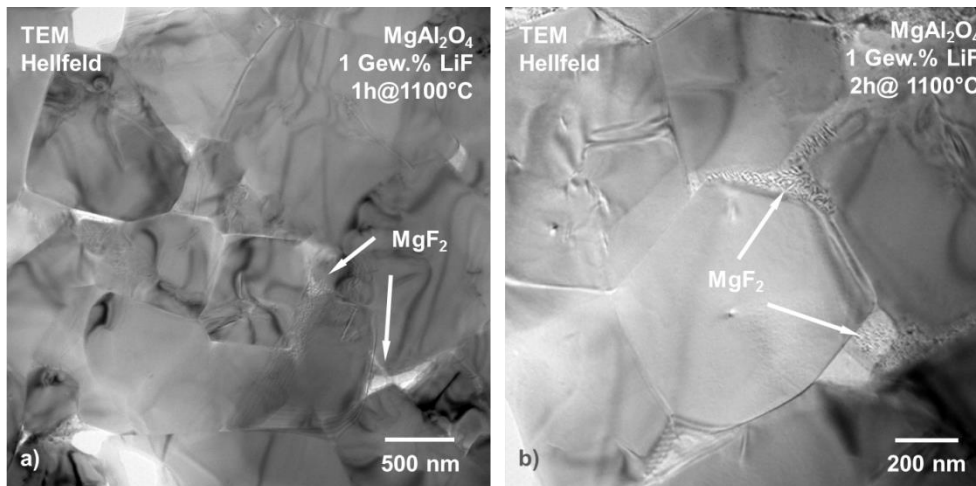
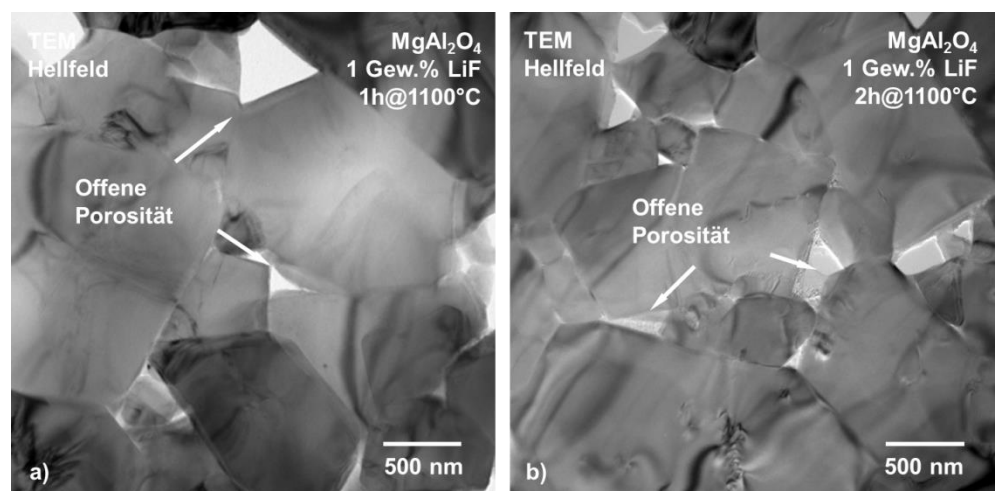


Abbildung 5-55: Vergleich der Gefüge bei einer Haltezeit von a) 1h und b) 2h. Für beide Haltezeiten wurde  $\text{MgF}_2$  als kristalline Sekundärphase in den Tripelpunkten nachgewiesen.

Abbildung 5-56: Vergleich der Gefüge bei einer Haltezeit von a) 1h und b) 2h. Für beide Haltezeiten wurden Bereiche offener Porosität gezeigt, die Haltezeit hat keinen Einfluss auf die Kristallitform und deren Größenverteilung.



Zusätzlich ist bei einigen Kristalliten weiterhin den ‚Coffee-Bean‘-Kontrast zu beobachten, wie in Abbildung 5-57 gezeigt. Wie auch bei niedrigeren Temperaturen sind die, diese Kontraste Ausdruck einer lokalen Gitterverzerrungen und sehr strahlempfindlich. Aufgrund der ungünstigen Orientierung (in der  $[100]$  Richtung werden gemischte Atomsäulen projiziert, Abb. 5-56 inset) konnten die Kontrastkerne nicht eingehend untersucht werden, es kann jedoch von identischen Ursachen (Li-Einbau auf  $\text{Al}^{3+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Plätzen) ausgegangen werden.



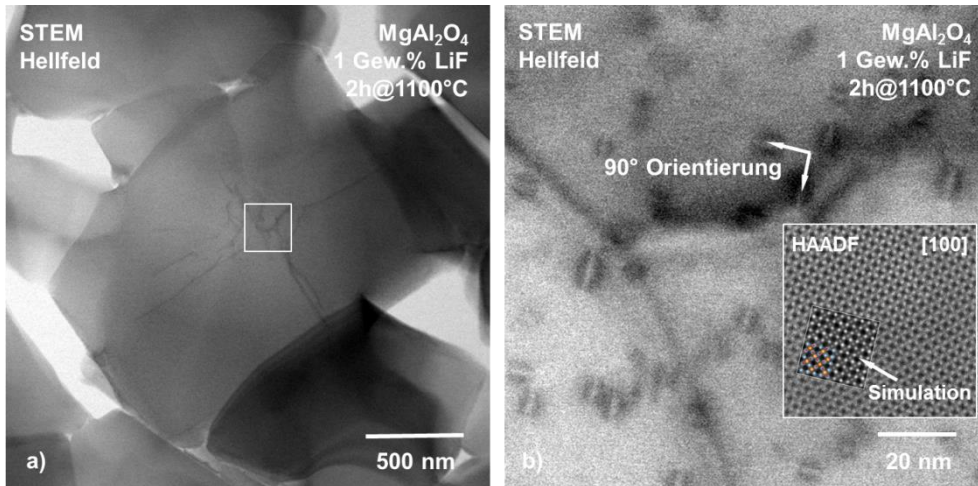


Abbildung 5-57: STEM BF Abbildung eines orientierten Kristallits bei 1100°C. Auch bei dieser Temperatur zeigen groß gewachsene Kristallite lokale Spannungskonturen, die sich am MAS Grundgitter orientieren.

Bei allen bisher gezeigten Proben blieb das industriell angewandte Sinterregime weitestgehend unverändert; um den Sinterprozess abzubilden wurden lediglich Abbruchzyklen gefahren. Um sich dem Einfluss hoher Heizraten zu nähern, wurden zusätzlich Proben hergestellt, in denen die zweite Aufheizrate variiert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass das Sinterregime auf dem Weg zu 1100°C das Gefüge maßgeblich beeinflusst.

Es wurden zwei Abbruchzyklen gesintert. Bis 1050°C wurde das für die industrielle Anwendung optimierte Sinterregime genutzt, im Temperaturbereich zwischen 1050°C und 1100°C wurden jedoch die Aufheizraten (AHR) variiert. Unmittelbar nach dem Erreichen der zweiten Haltezeit wurde der Zyklus abgebrochen und das Gefüge nach einer hohen (2 K/min) mit dem einer niedrigen AHR (0.5 K/min) verglichen.

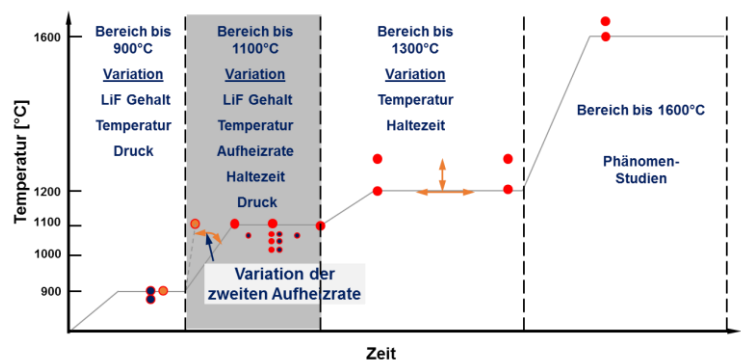
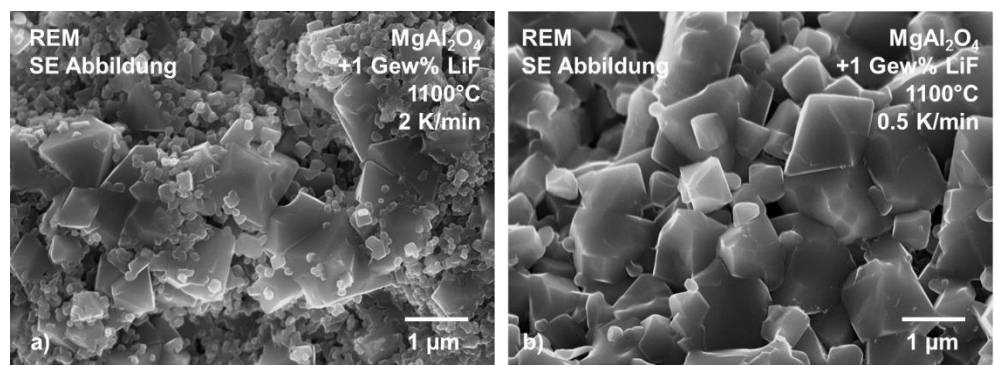


Abbildung 5-58 zeigt die entstehenden Gefüge vergleichend in Übersichtsaufnahmen.

Abbildung 5-58: REM-SE Übersichtsaufnahmen des Gefüges bei 1100°C für a) eine hohe und b) eine niedrige Aufheizrate (AHR) von 1050°C bis 1100°C. Die Erhöhung der AHR bewirkt Übergang von einer eher unimodalen (b) zu einer bimodalen Korngrößenverteilung (a).



Der Unterschied in den Gefügen wird insbesondere in den in Abbildung 5-59 gezeigten TEM-Aufnahmen deutlich. Neben der ausgeprägten Bimodalität des Gefüges für eine hohe AHR und dem

unimodalen Gefüge für eine niedrige AHR erkennt man einen deutlichen Unterschied in der Ausprägung der Porosität. Wird die Temperatur von 1100°C schnell erreicht, verbleibt ein großer Anteil offener Porosität im Gefüge, wohingegen bei einer niedrigen AHR eine geschlossene und zum Großteil verfüllte Porosität zu beobachten ist. Die Charakterisierung mittels Elektronenbeugung und EDX (Abb. 5-60) ergab abermals, dass die geschlossene Porosität mit kristallinem  $\text{MgF}_2$  ausgefüllt ist, in einer Pore wurde Fluor, jedoch kein Magnesium gemessen, was auf  $\text{LiF}$  als Zwickelfüllung schließen lässt. Bemerkenswert ist bei dieser Probe weiterhin, dass neben den Zwickelfüllungen auch die Korngrenzen ein deutliches Fluor-Signal tragen. Dies ist ein Hinweis auf eine Migration einer F-haltiger Flüssigphasen entlang der Korngrenze.

In der mit 2 K/min geheizten Probe wurde kein  $\text{MgF}_2$  nachgewiesen.

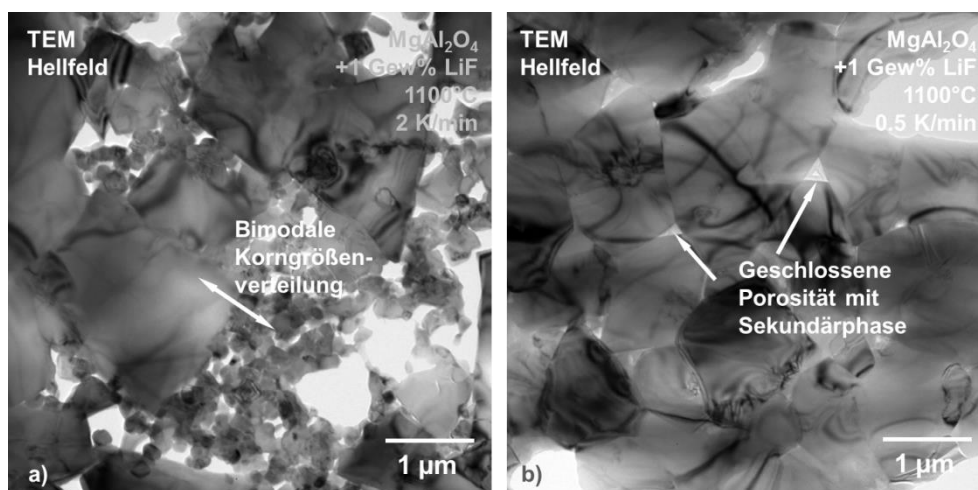


Abbildung 5-59: TEM Übersichtsaufnahmen des Gefüges bei 1100°C für a) eine hohe und b) eine niedrige Aufheizrate (AHR) von 1050°C bis 1100°C. Wird schnell auf 1100°C geheizt, entsteht ein bimodales Gefüge, eine niedrige AHR bewirkt das Schließen der Porosität.

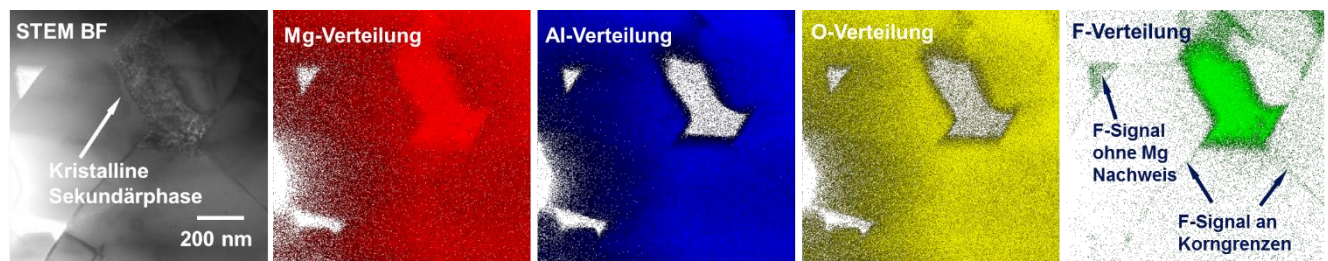


Abbildung 5-60: Elementverteilungsbilder aus dem Bereich einer kristallinen Sekundärphase in der Probe mit niedriger Aufheizrate. Neben dem chemischen Nachweis von  $\text{MgF}_2$  als Porenfüllung wird ein deutliches Fluor-Signal an den Korngrenzen nachgewiesen. Der Nachweis von Fluor ohne  $\text{Mg}^{2+}$  gibt einen Hinweis auf eingeschlossenes  $\text{LiF}$ .

Aus dem Vergleich der bereits beschriebenen Gefüge bei 1100°C wird geschlossen, dass die niedrigere AHR zur industriellen Anwendung kommt. Der Vorteil der hohen Heizraten bei der FAST Sintertechnik wirkt sich in diesem Temperaturfenster nachteilig aus und wird daher industriell nicht eingesetzt.

#### 5.4.2. Druckloses Sinterverfahren (Modellsysteme)

Es wurde gezeigt, dass es im Temperaturbereich zwischen 1000°C und 1100°C zum anormalen Kornwachstum kommt, wobei große Kristallite einen idiomorphen, oktaedrischen Habitus aufweisen. Das offensichtlich freie Wachstum der Spinelle deutet auch bei diesen Temperaturen auf einen Gasphasenprozess hin, bei dem zufällig orientierte Oberflächen aufgelöst und die frei werdenden

Elemente über die Gasphase an bereits bei niedrigeren Temperaturen angelegte  $\langle 111 \rangle$  Flächen angelagert werden.

In einer weiteren BSc.-Arbeit wurde versucht, den Gasphasenprozess zwischen  $1030^{\circ}\text{C}$  und  $1070^{\circ}\text{C}$  nachzuvollziehen<sup>225</sup>. Dazu wurde porös gesinterter Spinell zusammen mit 5 Gew.% LiF unter Vakuum in eine  $\text{SiO}_2$ -Ampulle eingeschweißt, mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min auf  $1030^{\circ}\text{C}$ ,  $1050^{\circ}\text{C}$  und  $1070^{\circ}\text{C}$  hochgeheizt und bei dieser Temperatur 60 min gehalten. Abbildung 5-61 zeigt die entstandenen Gefüge im Vergleich.

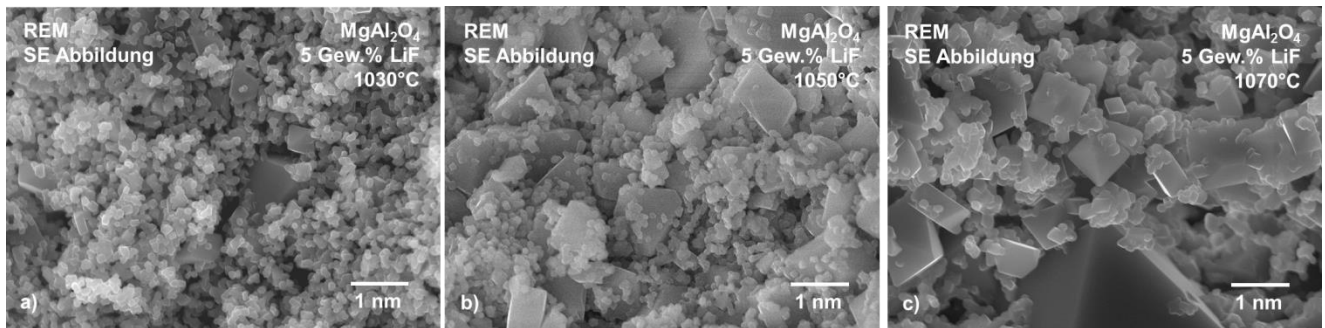


Abbildung 5-61: REM-SE Abbildungen von drucklos gesinterten MAS Keramiken bei a)  $1030^{\circ}\text{C}$ , b)  $1050^{\circ}\text{C}$  und c)  $1070^{\circ}\text{C}$ . Vergleichbar mit FAST gesinterten Proben zeigt sich ab einer Temperatur von  $1050^{\circ}\text{C}$  die Entwicklung eines ausgeprägt bimodalen Gefüges.

Neben dem idiomorphen Wachstum anormal großer MAS Kristallite, spricht das parallele Wachstum der Poren und die damit verbundenen gleichen Volumina vor und nach dem Sintern (keine Schwindung beim Sintern) und auch eine angeätzte Oberfläche der genutzten  $\text{SiO}_2$  Ampulle (z.B. durch HF) für einen Gasphasenprozess<sup>226, 227</sup>.

### ***Zusammenfassung***

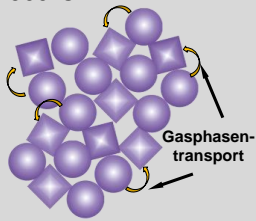
Ab einer Temperatur von  $1000^{\circ}\text{C}$  setzt ein Wachstum von Kristalliten, die freie  $\langle 111 \rangle$  Flächen zeigen ein. Es gibt Anzeichen, dass es dabei zum Einbau von  $\text{Li}^+$  in das MAS Gitter kommt. Bei weiterer Temperaturerhöhung um  $50^{\circ}\text{C}$  kommt es zur Entwicklung eines bimodalen Gefüges. Es wird beobachtet, dass das Ausgangsgefüge in anormal große Kristallite inkorporiert wird, die  $\langle 111 \rangle$  Flächen eine hohe Mobilität haben. Ab  $1070^{\circ}\text{C}$  wird  $\text{MgF}_2$  als Sekundärphase beobachtet, welches sich ausschließlich in isolierten Poren abscheidet. Weiterhin tragen einzelne Kristallite interne, vom Zentrum des Kristallits ausgehende Spannungskonturen. Das Gefüge bei druckunterstützten Verfahren unterscheidet sich nicht von dem druckfrei gesinterten Proben, der idiomorphe Habitus der Kristallite spricht für ein freies Wachstum in einem Gasphasenprozess. Bei einer Temperatur von  $1100^{\circ}\text{C}$  tritt die Bimodalität in den Hintergrund, das Gefüge wird unimodal mit Korngrößen zwischen 500 nm und  $1.5\text{ }\mu\text{m}$ , die Verlängerung der Haltezeit ändert dieses Bild nicht.

Verkürzt man die Zeit in der ein Gasphasenprozess stattfinden kann, z.B. durch die Variation der Aufheizrate, bleibt die Gefügeentwicklung unvollständig. Das Gefüge ist bei  $1100^{\circ}\text{C}$  weiterhin bimodal.



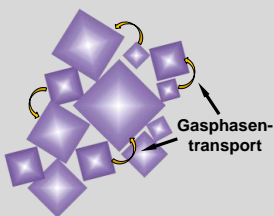
## Erste Interpretation

900°C



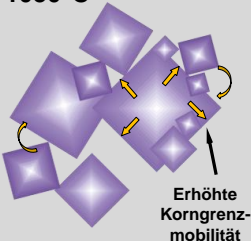
Ausgehend von einem unimodalen Gefüge beginnen bei 900°C einzelne Partikel zu facettieren, dieser Vorgang wird durch offene Porosität gefördert. Es wird auf einen Gasphasenprozess geschlossen, bei dem selektiv  $\langle hkl \rangle$  Flächen gelöst und  $\langle 111 \rangle$  Flächen gebildet werden.

1000°C



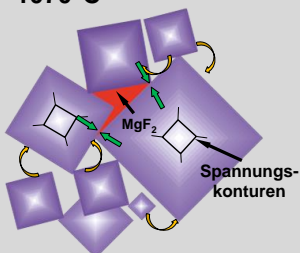
Bei 1000°C zeigt die Mehrheit der Kristallite eine Facettierung, es kommt zum angedeuteten Wachstum idiomorpher Partikel. Ab dieser Temperatur wird in idiomorphen Kristalliten ein ‚Coffee-Bean‘-Kontrast durch den Einbau von Lithium beobachtet. Li-Einbau findet auf den Al- und (untergeordnet) auf den Mg-Plätzen statt. Es gibt kein Anzeichen von F-Einbau, Fluor verbleibt in der Flüssig-/Gasphase.

1050°C



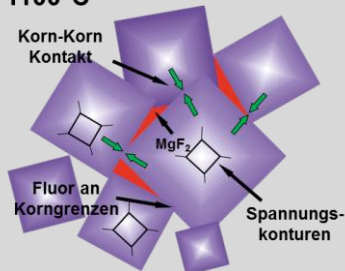
Ab 1050°C wird eine erhöhte Korngrenzmobilität beobachtet, kleinere Partikel werden in größere inkorporiert. Mit steigender Temperatur werden weitere (hkl) Ebenen aktiviert, die als Quelle für  $Mg^{2+}$  und  $Al^{3+}$  dienen und den Gasphasenprozess aufrechterhalten.

1070°C



Anormal groß gewachsene Partikel bilden ab 1070°C gemeinsame Korngrenzen, wird dabei Porosität geschlossen, kristallisiert in diesen Porenräumen  $MgF_2$ . Al-haltige Sekundärphasen werden nicht beobachtet. In offenen Porenräumen kann weiterhin eine Gasphase zirkulieren, wodurch sich das Wachstum oktaedrischer Kristallite fortsetzt. Diese enthalten zunehmend Spannungskonturen als Relikt inkorporierter Partikel.

1100°C



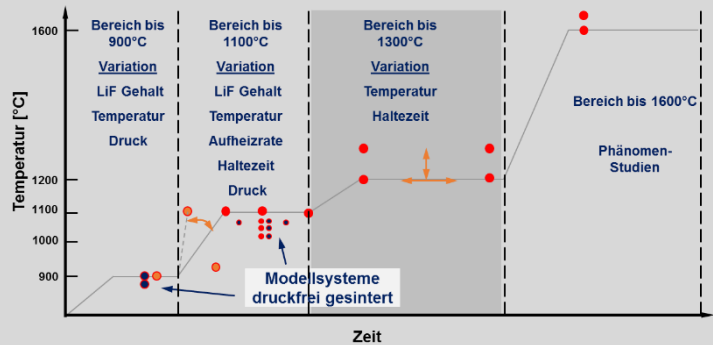
Dieser Prozess ist bei 1100°C abgeschlossen. Es bilden sich Korn-Korn Kontakte großer Kristallite, das Kornwachstum kommt zum Halten und es bildet sich wieder eine unimodale Korngrößenverteilung aus. Die geschlossene Porosität ist weiterhin mit  $MgF_2$  gefüllt. Der Gasphasenprozess stoppt, da es keine Wegsamkeit mehr gibt und damit keine Edukte zur Verfügung stehen.

## 5.5. Bereich bis 1300°C

### Erwartungen

Mit dem Schließen offener Porosität tritt der Sintervorgang in das Endstadium ein. Vorhandene Restporosität an Tripelpunkten wird über Korngrenz- oder Volumendiffusion geschlossen, wobei erstere energetisch günstiger ist. Triebkraft ist die Reduktion innerer Oberflächen<sup>21</sup>.

Wird druckunterstützt gearbeitet, wird für diesen Temperaturbereich weitere Verdichtung durch Deformation beschrieben. Mögliche Mechanismen dafür sind beispielsweise an Versetzungen gebunden und werden als Kriech- und Gleitvorgänge beschrieben<sup>25, 26</sup>. Darüber hinaus ermöglichen erhöhte Temperaturen Vorgänge wie das Korngrenzgleiten<sup>27</sup>. Materialtransport wird durch chemische Reaktionen an Phasengrenzen oder Gitterdiffusion ermöglicht<sup>28</sup>. Letztere wird durch Leerstellen begünstigt, die durch Verunreinigungen<sup>18</sup>, Sinteradditive<sup>6</sup> oder Verschiebungen der MAS-Stöchiometrie<sup>29</sup> erzeugt wurden. Weiterhin wird vermutet, dass Verunreinigungen wie Kohlenstoff oder Schwefel das System verlassen, indem es mit nun gasförmigen LiF reagiert.<sup>18, 20, 25, 31</sup>



Wie Eingangs beschrieben und in Abbildung 5-62 gezeigt, unterscheidet sich die optische Qualität der gesinterten Keramik im Kern und im Randbereich. Um diesen Unterschied darzustellen, wurden Strukturuntersuchungen im Rand- und im Kernbereich durchgeführt und miteinander verglichen.

Abbildung 5-62:  
Transparent gesinterte  
MAS Keramik. Für alle  
Proben fällt eine  
Trübung im  
Kernbereich auf.



Bei allen Proben wird im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1300°C eine ausgeprägte Gefügevergrößerung mit Korngrößen zwischen 5 und 20  $\mu\text{m}$  beobachtet. Jedoch sind sowohl im Kern- als auch im transparenten Rand Bereiche zu beobachten, die mit Korngrößen von 300 nm bis 1  $\mu\text{m}$  deutlich feinkörniger bleiben und in residualen Tripelpunkten Sekundärphasen zeigen. Abbildung 5-63 zeigt einen solchen Bereich für den Rand einer bei 1200°C gesinterten Probe. Aus der charakteristischen Kontrastierung der Sekundärphase und der EDX Analyse wird auf  $\text{MgF}_2$  geschlossen.



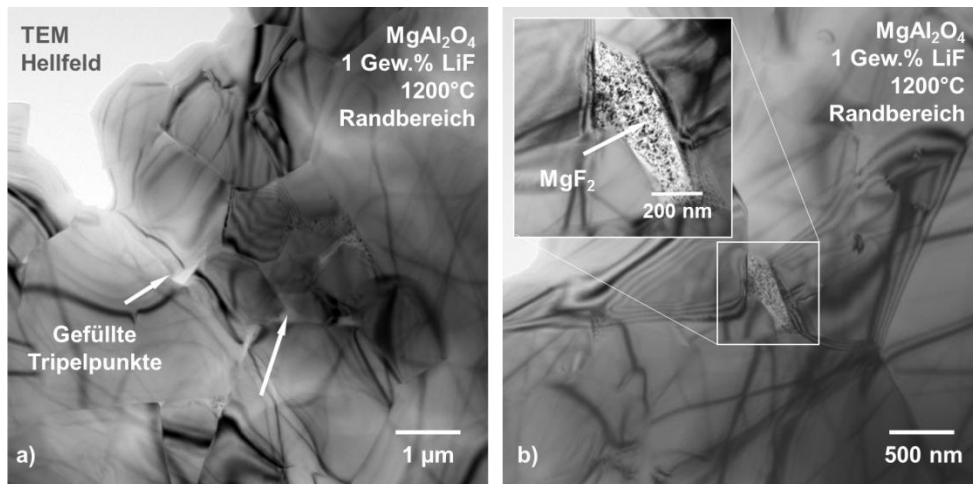


Abbildung 5-63: Übersichtsaufnahmen einer bei 1200°C gesinterten Probe. Im Randbereich werden (a) feinkörnige Bereiche beobachtet in deren Tripelpunkten (b)  $MgF_2$  kristallisiert.

In Abbildung 5-64 erkennt man, dass die Sekundärphase die Porosität vollständig ausfüllt, Kristallite in diesem Bereich bleiben klein, tragen aber einen idiomorphen Habitus.

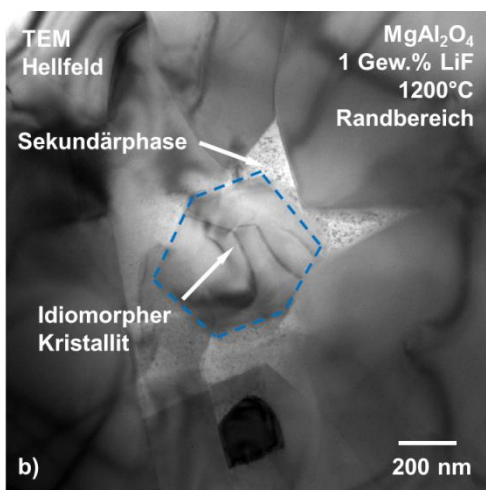


Abbildung 5-64: TEM HF Abbildung des feinkörnigen Bereichs. Tripelpunkte werden bei 1200°C vollständig mit einer Sekundärphase aufgefüllt. MAS Kristallite in diesem Bereich zeigen einen idiomorphen Habitus.

Weiterhin fällt auf, dass keiner der MAS-Kristallite den von 1000°C bis 1100°C beobachteten ‚Coffee-Bean‘-Kontrast zeigen, auch interne Spannungskonturen treten ab 1200°C zunehmend in den Hintergrund. Abbildung 5-65 (a) gibt einen Hinweis auf die Ursache dieser Spannungskonturen. Im Zentrum eines MAS-Kristallits wird ein Gefüge beobachtet, dessen Form und Größe an ein facettiertes Ausgangskristallit erinnert. Dies wird als der Keim betrachtet, der durch den beschriebenen Gasphasenmechanismus der Ausgang eines groß gewachsenen Korns ist. In größeren Kristalliten (Abb. 5-65 b) werden ab 1200°C Versetzungen, teilweise Versetzungsnetzwerke beobachtet.

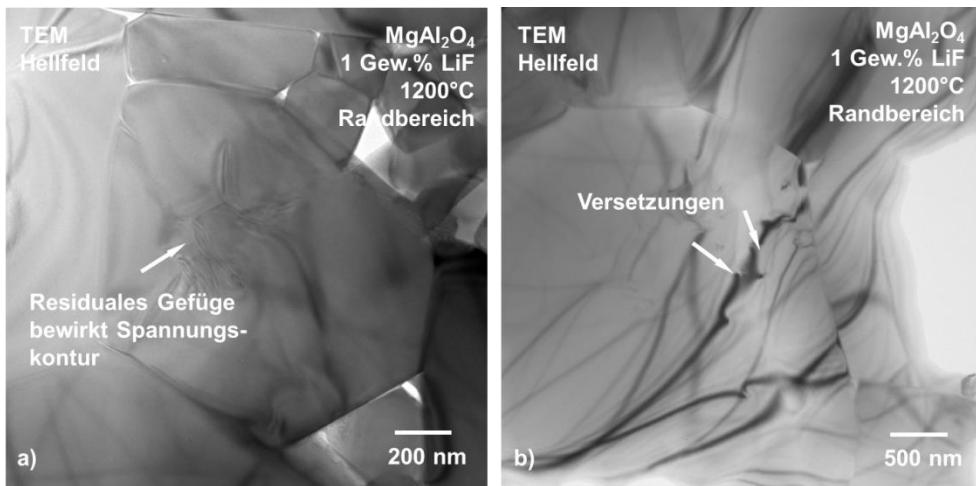


Abbildung 5-65: Bei 1200°C werden keine ‚Coffee-Bean‘-Kontraste mehr beobachtet, interne Spannungskonturen werden als überwachsenes Ausgangsgefüge angesehen. Zunehmend werden Versetzungen beobachtet.

Erwartungsgemäß ändert sich das Gefüge im Kernbereich der Probe (Abb. 5-66). Es werden weiterhin feinkörnige Bereiche beobachtet, jedoch sind diese nicht ausschließlich verfüllt. Neben ungefüllten Tripelpunkten, die eine Porosität im Bereich zwischen 100 und 300 nm erzeugen, beobachtet man auch in diesem Bereich ein erheblich feinkörnigeres Gefüge mit Korngrößen zwischen 200 nm und 1  $\mu\text{m}$ .

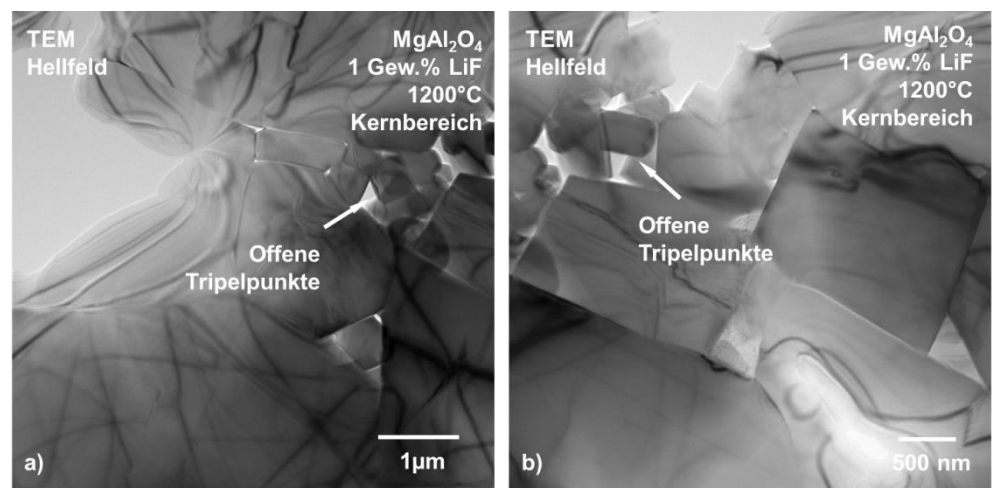
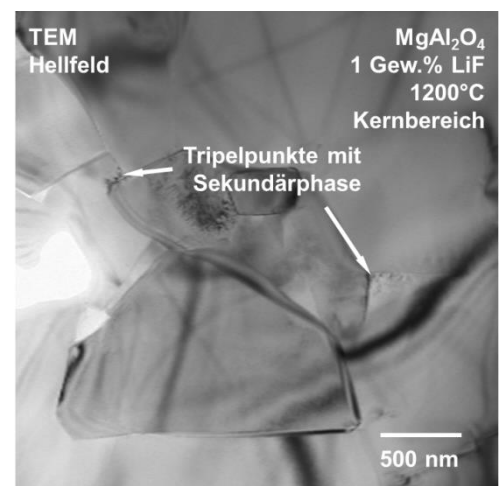


Abbildung 5-66: TEM HF Abbildungen des Gefüges im Kernbereich. In feinkörnigen Bereichen ist eine offene Porosität zu beobachten.

Daneben werden aber auch im Kernbereich gefüllte Tripelpunkte beobachtet (Abb. 5-67). Aus der charakteristischen Kontrastierung der Sekundärphase und einer EDX Analyse wird auf kristallines  $\text{MgF}_2$  geschlossen. Beiden Bereichen (offene und gefüllte Porosität) ist gemein, dass umgebende Kristallite feinkörnig bleiben.

Abbildung 5-67: Gefüge im Kernbereich einer bei 1200°C gesinterten Probe. Neben größeren Bereichen mit ausgeprägter Porosität sind weiterhin mit einer Sekundärphase gefüllte Tripelpunkte zu beobachten.



In Bereichen mit Korngrößen  $>5\mu\text{m}$  ist es bei 1200°C auffällig, dass lokal kleine Änderungen in der Orientierung der Kristallite auftreten (Abb. 5-68a), erkennbar an Störungen innerhalb der

Biegekonturen. Weiterhin sind im Volumen der Kristallite Versetzungsnetzwerke zu beobachten, die Korngrenzen sind ausnahmslos frei von einer amorphen Benetzung (Abb. 5-68 b).

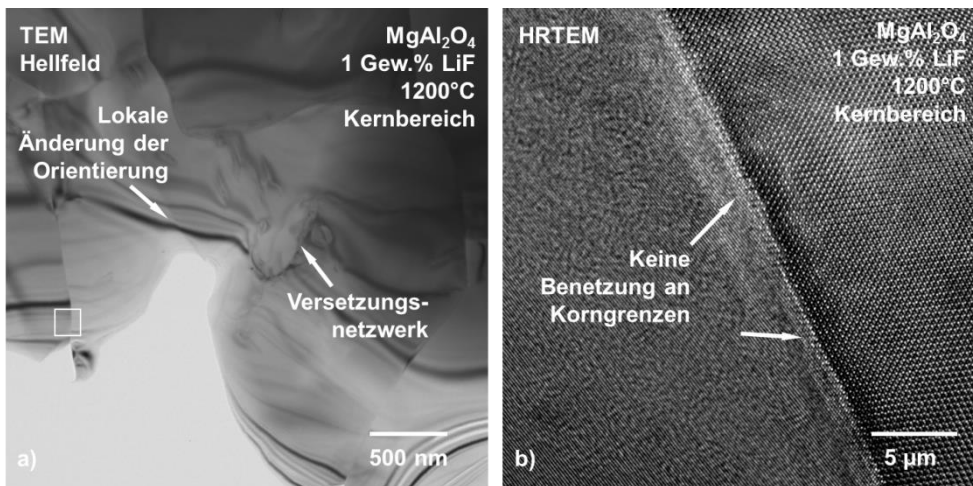


Abbildung 5-68: TEM HF (a) und HRTEM (b) Abbildung des Gefüges im Kernbereich. Neben lokalen Änderungen der Orientierung im Volumen der Kristallite sind Versetzungsnetzwerke zu beobachten. Die Korngrenzen lassen keine Benetzung vermuten.

Dieses Bild des Gefüges im Kern der gesinterten Keramik ändert sich bei einer Erhöhung der Temperatur auf 1300°C kaum. Wie in Abbildung 5-69 (a, b) gezeigt, werden weiterhin feinkörnige Bereiche beobachtet, die nicht verfüllte Tripelpunkte aufweisen. Die Korngröße dieser Bereiche bleibt nahezu unverändert zwischen 300 nm und 1 µm.

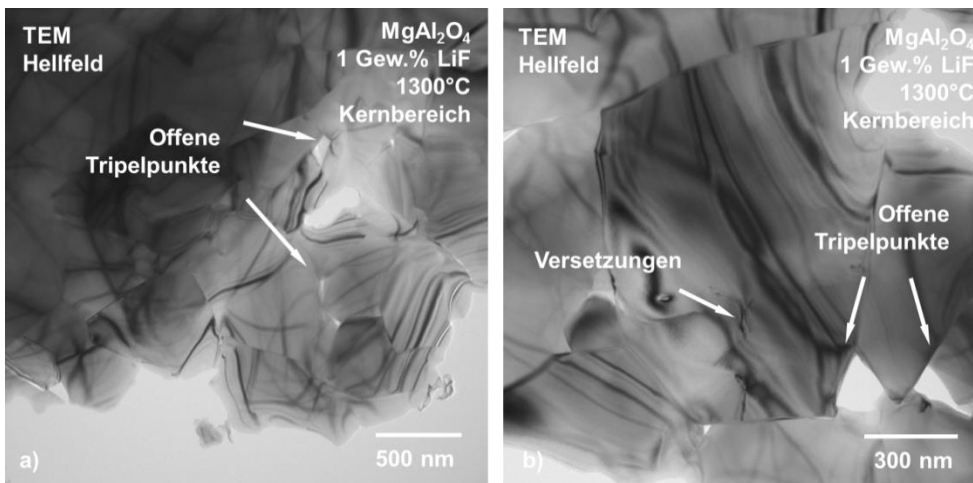
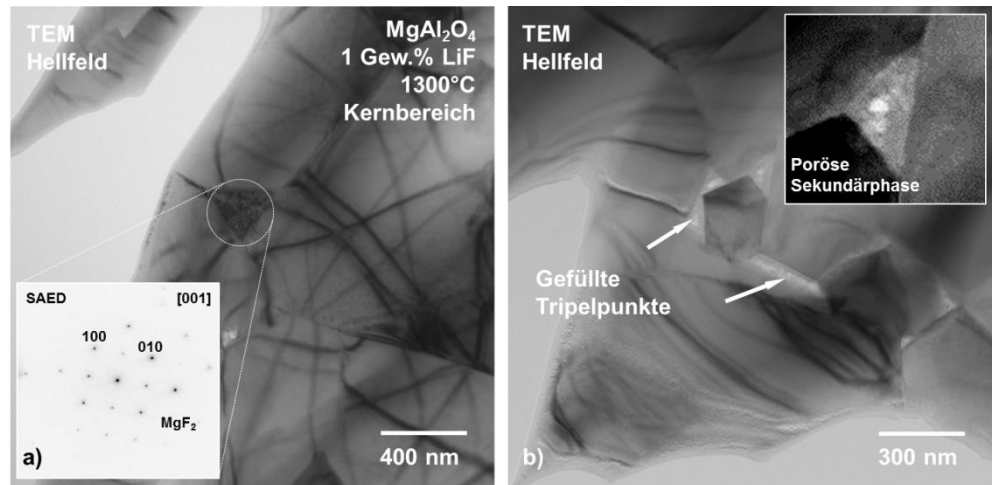


Abbildung 5-69: Übersichtsaufnahmen des Gefüges im Kernbereich der Probe. Auch bei 1300°C werden Tripelpunkte beobachtet, die keine Füllung aufweisen. Die Korngröße variiert zwischen 300 nm und 1 µm.

In anderen feinkörnigen Bereichen wird weiterhin  $\text{MgF}_2$  als Sekundärphase in Tripelpunkten bestimmt (Abb. 5-69 a). Darüber hinaus tritt ab 1300°C eine strukturell abweichende Sekundärphase in Erscheinung (Abb. 5-69 b). Diese zeigt keine Kontrastvariationen, dafür aber eine offensichtliche Porosität. Diese Porosität spricht für eine Kondensation aus der Gasphase.



Abbildung 5-70: Neben kristallinem  $\text{MgF}_2$  wird bei  $1300^\circ\text{C}$  eine weitere Sekundärphase beobachtet, die keine Kontrastvariation, jedoch eine innere Porosität zeigt.



Eine direkte Phasenbestimmung mittels Elektronenbeugung ist für diese Phase nicht möglich, Grund dafür ist die fehlende Stabilität bei fokussiertem Elektronenstrahl. Bei Beugung mit geöffnetem Strahl (SAED) überdecken die Beugungsinformationen des Spinells alle evtl. vorhandenen Informationen einer Sekundärphase. Aus demselben Grund konnte keine direkte Bestimmung mittels EDX erfolgen. Abbildung 5-71 zeigt einen weiteren Bereich, in dem diese kontrastarme und poröse Sekundärphase auftritt. Um dennoch eine chemische Information zu erhalten, wurde an dieser Stelle eine Elementverteilung mithilfe eines EDX-Mappings angefertigt. Eine solche Verteilung ist für die in Abbildung 5-71 (b) gezeigte Sekundärphase in Abbildung 5-72 zu sehen.

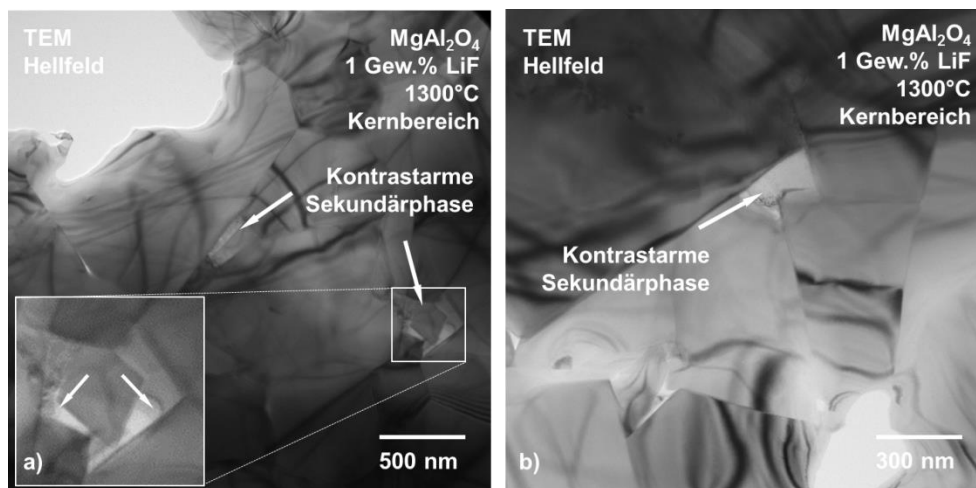


Abbildung 5-71: TEM HF-Aufnahmen einer porösen Sekundärphase in feinkörnigen Bereichen der Probe. Eine direkte Phasenbestimmung mittels Elektronenbeugung war aufgrund fehlender Strahlstabilität nicht möglich. Für den in (b) gezeigten Bereich wurde ein EDX-Mapping durchgeführt (siehe Abb. 5-72).



Abbildung 5-72: Elementverteilung für den in Abbildung 5-71 b gezeigten Bereich. Außer einem signifikanten Fluor-Signal wurde kein Hinweis auf andere Elemente gefunden.

Da Lithium in der genutzten Gerätekonfiguration nicht nachweisbar ist, kein Magnesium gemessen wurde, die Sekundärphase aber offensichtlich kondensiert vorliegt und keine weiteren Elemente infrage kommen, wird auf eine Porenfüllung mit LiF geschlossen.

Im Randbereich der Probe, der bei fertig gesinterten Proben der Bereich höchster Transparenz ist, wird bei 1300°C eine, jetzt sehr ausgeprägte Gefügevergrößerung beobachtet. Neben einem Gefüge mit Korngrößen über 20  $\mu\text{m}$  werden im Randbereich nur noch untergeordnet Sekundärphasen wie  $\text{MgF}_2$  oder LiF sichtbar (Abb. 5-73 a). Vom Kristallitzentrum ausgehende Spannungskonturen verschwinden vollständig, interne Kontraste werden durch Versetzungsnetzwerke gebildet (Abb. 5-73 b).

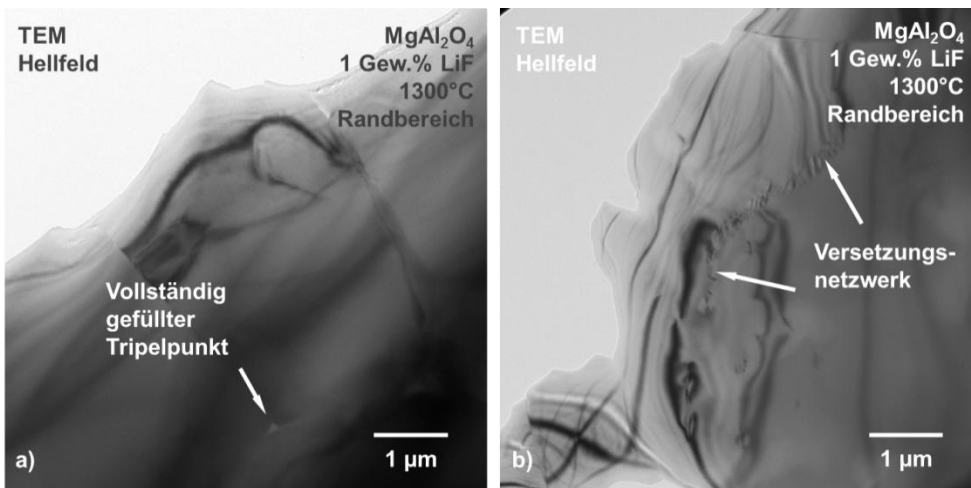
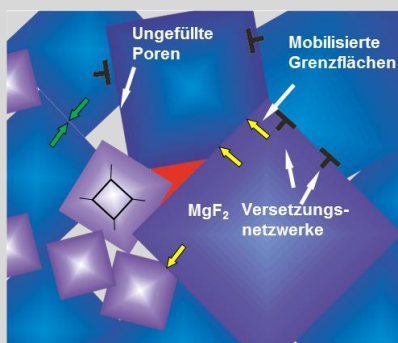


Abbildung 5-73: TEM-Aufnahmen aus dem Randbereich einer, bei 1300°C gesinterten Probe. Es wurden (a) keine ungefüllten Tripelpunkte mehr beobachtet, das Gefüge ist (b) von ausgedehnten Versetzungsnetzwerken gekennzeichnet.

### ***Zusammenfassung und erste Interpretation***

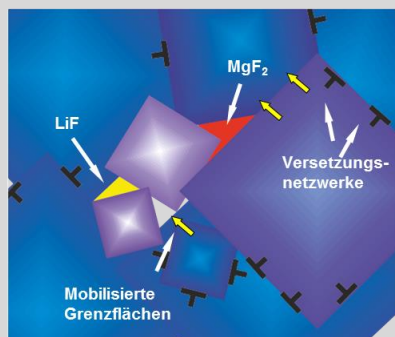
Der in Kapitel 5.4 beschriebene Gasphasenprozess wird im Temperaturbereich zwischen 1070°C und 1100°C abschlossen. Als Grund dafür wurde das vollständige Schließen offener Porosität angesehen. Bis 1300°C setzt ein weiterer **Vergrößerungsmechanismus** ein, es kommt zum Kornwachstum bis zu einer Korngröße von 20  $\mu\text{m}$ . Parallel werden innere Spannungskonturen abgebaut und der ‚Coffee-Bean‘-Kontrast verschwindet vollständig. Es wird angenommen, dass das dafür ursächliche  $\text{Li}^+$  aus dem MAS Gitter hinausdiffundiert und sich in Tripelpunkten sammelt. Im beschriebenen Temperaturbereich nehmen **Versetzungen und Versetzungsnetzwerke** zu.

**1200°C**



Mit steigender Temperatur wird ein Überwachsen kleinerer Kristallite beobachtet. Der dahinterstehende Prozess ist eine erhöhte **Korngrenzmobilität** durch den zusätzlichen Einbau von  $\text{Mg}^{2+}$  in den Oberflächen. Die Quelle des  $\text{Mg}^{2+}$  ist  $\text{MgF}_2$ , das bei erhöhten Temperaturen auch an Korngrenzen beobachtet wurde. Es ist vorstellbar, dass sich die Orientierung überwachsener Kristallite durch Subkornrotation ändert und sich der Orientierung des wachsenden Korns angleicht. Ist dieser Prozess unvollständig, bilden sich an Fehlpasungsstellen Versetzungen. Die Korngrenzbewegung wird durch Sekundärphasen oder Poren behindert. In diesen Bereichen bleibt das ursprüngliche Gefüge erhalten.

**1300°C**



Dieser Prozess setzt sich bis zu einer Temperatur von 1300°C fort, zusätzlich zum  $\text{MgF}_2$  wird bei dieser Temperatur  $\text{LiF}$  als Sekundärphase beobachtet. Die Struktur dessen lässt auf eine **kondensierte Gasphase** schließen. Da es keinen Hinweis mehr auf einen Li-Einbau in das MAS-Gitter gibt (‚Coffee-Bean‘-Kontrast) wird angenommen, dass das vormals darin enthaltene Lithium bei hohen Temperaturen zu  $\text{LiF}$  zurückreagiert. An Korngrenzen vorliegendes  $\text{MgF}_2$  reagiert i) mit Spinell, (erhöhte KG Mobilität durch zusätzliches  $\text{Mg}^{2+}$  im MAS Gitter, siehe Abb. 4-5; S. 43) und ii) mit  $\text{Li}^+$  unter Bildung von  $\text{LiF}$ .



## 5.6. Bereich bis 1650°C

Das Gefüge, welches sich im letzten Sinterschritt bis 1650°C einstellt, wurde bereits zu Beginn dieses Kapitels (phänomenologische Studien, S. 45 ff) beschrieben. Es lässt sich feststellen, dass sich die Vergrößerung der Mikrostruktur fortsetzt. Idealer Weise stellt sich eine unimodale Korngrößenverteilung ein, mit Korngrößen bis 50  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 5-74 werden zwei TEM Übersichtsaufnahmen gezeigt, die die vollständige Verdichtung bestätigen. Anhand der Variation der Kontraste (Biegelinien) kann auf ein überprägtes und zum größten Teil umkristallisiertes, reliktsches Gefüge geschlossen werden. Wenn Tripelpunkte beobachtet werden, sind diese vollständig mit LiF verfüllt.

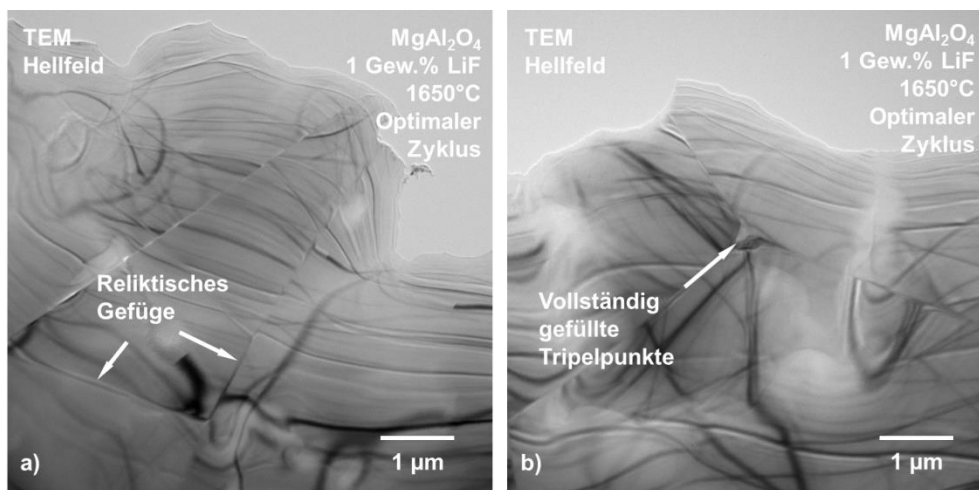


Abbildung 5-74: TEM Aufnahmen des Gefüges am Ende des optimalen Sinterzyklus. Neben Hinweisen auf ein überprägtes Ausgangsgefüge (a) wurden (b) vollständig gefüllte Tripelpunkte beobachtet.

Über den Bereich eines solchen Tripelpunkts wurde wiederum ein EDX-Mapping durchgeführt, die entsprechenden Elementverteilungen sind in Abbildung 5-75 gezeigt.

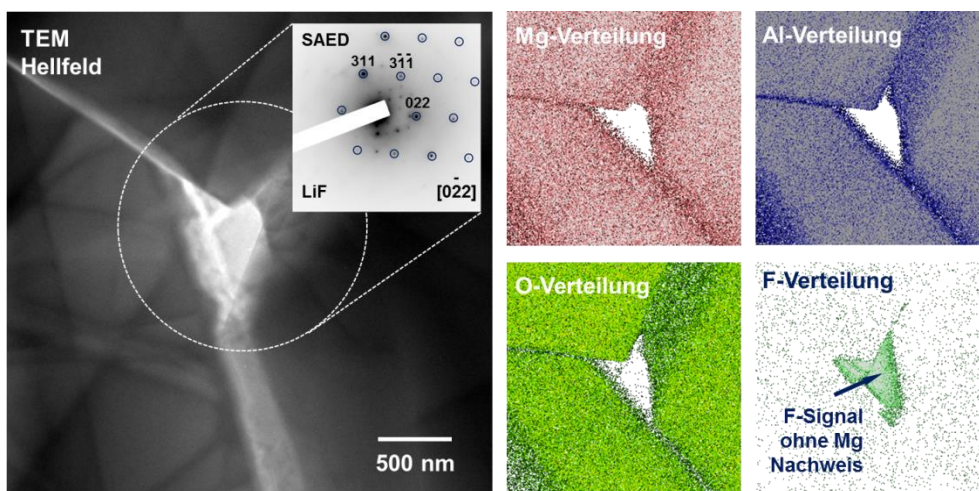
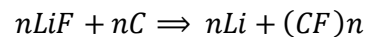


Abbildung 5-75: TEM Aufnahme eines Tripelpunktes. Mittels Elektronenbeugung (SAED) konnte LiF als kristalline Sekundärphase bestätigt werden. Diese Beobachtung wird durch Elementverteilungsbilder gestützt.

Vergleichbar mit den Ergebnissen bei 1300°C, ist der beobachtete Tripelpunkt von einer Fluor-haltigen Phase ausgefüllt. Magnesium, welches auf  $\text{MgF}_2$  als Sekundärphase schließen ließe, wurde nicht beobachtet. Jedoch ist es in diesem Bereich gelungen, LiF eindeutig mittels Elektronenbeugung nachzuweisen.

## 6. Diskussion

Die Interaktion zwischen LiF und MAS beginnt bei erheblich niedrigeren Temperaturen, als bisher angenommen und publiziert. Bereits nach der Präparation des Ausgangspulvers erkennt man den Abbau amorphes Kohlenstoffs, der typischer Weise auf allen Nanopulvern auftritt (Abb. 6-1). Es ist anzunehmen, dass LiF in Wasser dispergiert, dem MAS-Pulver zugegeben und nach der Homogenisierung bei 700°C geglüht wird, um das Dispersionsmittel zu entfernen. Der Einfluss des LiF überrascht, da der Abbau von Kohlenstoff durch LiF bei erheblich höherer Temperatur beschrieben wird. Meir et al. postuliert die Bildung gasförmiger Carbofluoriden im FAST-Prozess<sup>20</sup>,



die genaue Temperatur ist nicht angegeben.

Esposito et al. widersprechen einer Phasenreaktion zwischen Kohlenstoff und LiF. Sie nehmen an, dass LiF (in der Flüssigphase) den Kohlenstoff einhüllt und diesen somit vor einer weiteren Reaktion schützt<sup>15</sup>. Dies konnte im Rahmen dieser Untersuchung nicht beobachtet werden.

Bereits eine Temperaturerhöhung auf 700°C (druckfrei) hat zur Folge, dass sich die Morphologie der MAS Partikel ändert. Es kommt zur Facettierung, aus den eingeschlossenen Winkeln zwischen zwei Facetten wird geschlossen, dass sich bereits jetzt <111> Flächen ausbilden (Abb. 6-2).

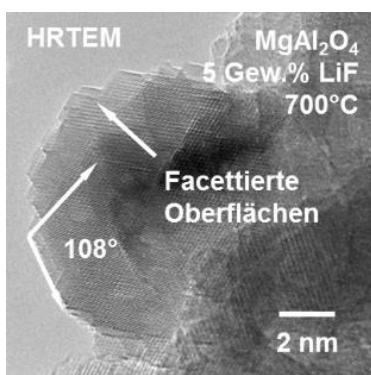


Abbildung 6-2: HRTEM-Aufnahme des geglühten, mit LiF versetzten Ausgangspulvers. Bereits bei 700°C kommt es zu einer Facettierung der Partikeloberflächen.

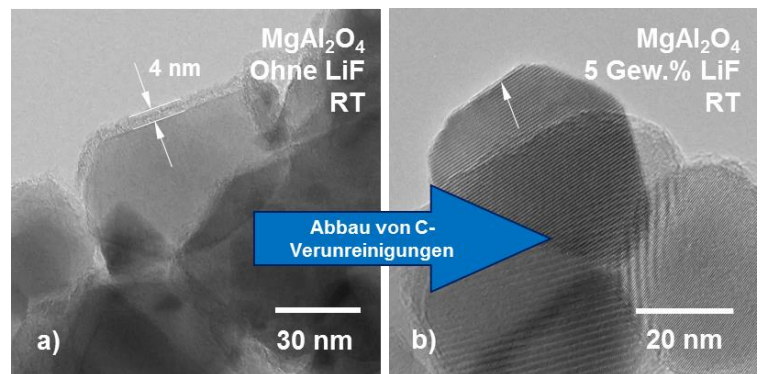


Abbildung 6-1: HRTEM-Aufnahmen der Ausgangspulver a) ohne und b) mit Zugabe von LiF. Bereits bei niedrigen Temperaturen bewirkt LiF den Abbau von Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche.

Andere Flächen werden selektiv angelöst. Mit dem Glühen bei 700°C ist Schmelzpunkt von LiF (845°C) noch nicht erreicht. Ein Glühen ohne Sinteradditiv bewirkt keine Änderungen der Partikelmorphologie.

Pulver mit dieser Vorbehandlung werden in die FAST-Anlage eingebaut und auf 900°C erhitzt. Bei dieser Temperatur ist der Schmelzpunkt des LiF überschritten, begünstigt durch kapillare Kräfte verteilt sich das LiF homogen in der Probe und benetzt die Korngrenzen (Abb. 6-3). Das Aufschmelzen von LiF kann mit kalorimetrischen Methoden nachgewiesen werden.

Bei einer Zugabe von 1 Gew. % ist die Porosität offen und nur teilweise verfüllt. An diesem Abschnitt des Sinterprozesses ändert sich das Gefüge das erste Mal maßgeblich. Unterstützt von einem Druck (von 10 MPa) bewirkt LiF die erste (postulierte) Verdichtung durch Korngrenzgleiten.

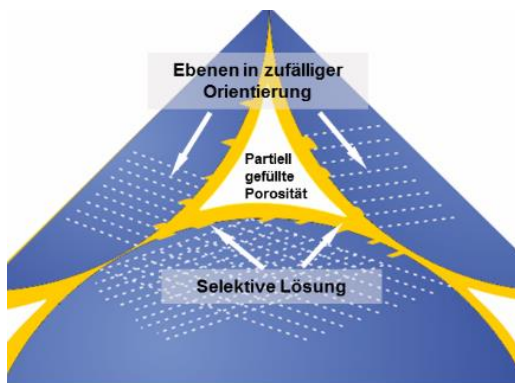


Abbildung 6-3: Schematische Darstellung des Gefüges um den Schmelzpunkt des LiF (845°C). LiF (gelb) bildet eine Schmelzphase, die zur selektiven Lösung zufällig orientierter Oberflächen führt.

Bedeutender ist die fortschreitende partielle Auflösung aller zufälligen Oberflächen durch LiF als Flüssigphase. Einzig Oberflächen mit hoher Energie bleiben erhalten (Abb. 6-4). Für den Spinell wurden Oberflächenenergien von  $2.6 \text{ Jm}^{-2}$ - $3.06 \text{ Jm}^{-2}$  {111},  $2.5 \text{ Jm}^{-2}$ - $2.9 \text{ Jm}^{-2}$  {110} und  $2.27 \text{ Jm}^{-2}$ - $2.28 \text{ Jm}^{-2}$  {100} berechnet<sup>9, 10</sup>. Die {111} Flächen sind übereinstimmend die mit der höchsten Energie; sie werden zuletzt gelöst und bilden sich als erste neu. Dies findet Ausdruck im oktaedrischen Habitus natürlicher Mg-Al Spinelle. Es sei angemerkt, dass die simulierten Oberflächenenergien in Abhängigkeit des zugrundeliegenden Modells diskutiert werden, einzelne Autoren nehmen dabei die {110} Fläche als die energetisch günstigste an<sup>234</sup>.

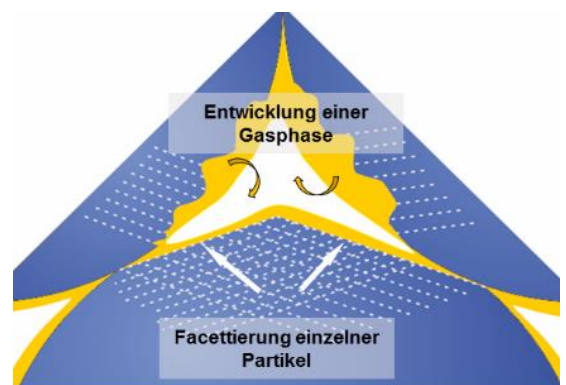


Abbildung 6-4: Schematische Darstellung des Gefüges um 900°C. Der Lösungsprozess setzt sich fort, {111} und {110} Ebenen bleiben erhalten und bilden die korrespondierenden Facetten.

Durch den Lösungsvorgang ändert sich die Chemie der Flüssigphase, durch Zugabe weiterer Komponenten ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) und die damit verbundene Annäherung an eine unbekannte eutektische Zusammensetzung kann diese als „überkritisch“, angesehen werden. Die Partialdrücke erhöhen sich spontan („Gasphasen-gesättigt“). Die Stöchiometrie dieser Gasphase ist unbekannt, jedoch muss sie mindestens die Elemente und Li, Al, O und enthalten. Weiterhin wurden bereits bei 900°C Hinweise auf eine Mg-F-haltige Schmelze gefunden (siehe Abb. 5-21; S. 57). Diese Gasphase ist es, die zum Wachstum bevorzugten und schnellen der {111} Flächen führt (Abb.6-5).





Abbildung 6-5: Schematische Darstellung des Gefüges zwischen 900 und 1050°C. Es setzt ein Gasphasenprozess ein, der zum Wachstum der  $\langle 111 \rangle$  Flächen führt, dabei wird  $\text{Li}^+$  in das Spinellgitter eingebaut.

Damit eine Gasphasenreaktion ablaufen kann, muss offene Porosität vorhanden sein. In der modellhaften Annahme der dichtesten Kugelpackung (Packungsdichte 0.74) im MAS Grünkörper, kann maximal ein Gewichtsanteil von 2.4 % LiF eingebracht werden. Wird dem Ausgangspulver mehr LiF zugegeben, wird überschüssige Schmelze aus dem System gepresst. Abbildung 6-6 zeigt diesen Effekt. Während bei der Zugabe von 1 Gew. % der Fluorgehalt bis 1100°C stabil bleibt, verliert man erhebliche Anteile im Fall der „Überdotierung“ (Abb. 6-6).

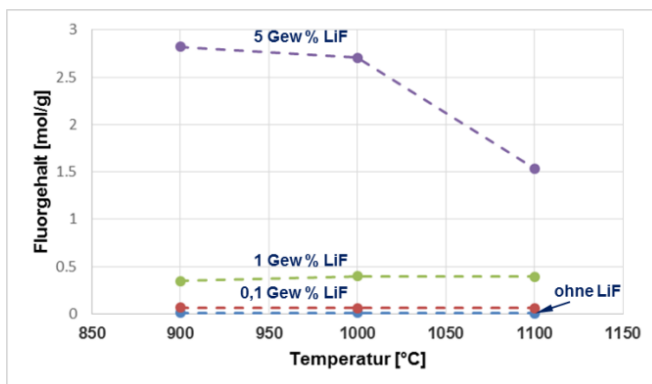


Abbildung 6-6: ICP-OES-Analyse des Fluorgehaltes bei verschiedenen Temperaturen. Während bei der Zugabe von 1 Gew. % LiF der Fluorgehalt konstant bleibt, sinkt dieser bei einer übermäßigen Zugabe  $>2.4$  Gew. %. Überschüssige Schmelzphase wird aus dem Grünkörper gepresst.

Ein weiterer Effekt ist, dass bei der übermäßigen Zugabe von LiF der Gasphasenprozess behindert wird. Es kommt zwar zur partiellen Lösung, eine Umkristallisation im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1050°C findet jedoch nicht statt (Abb. 6-7).

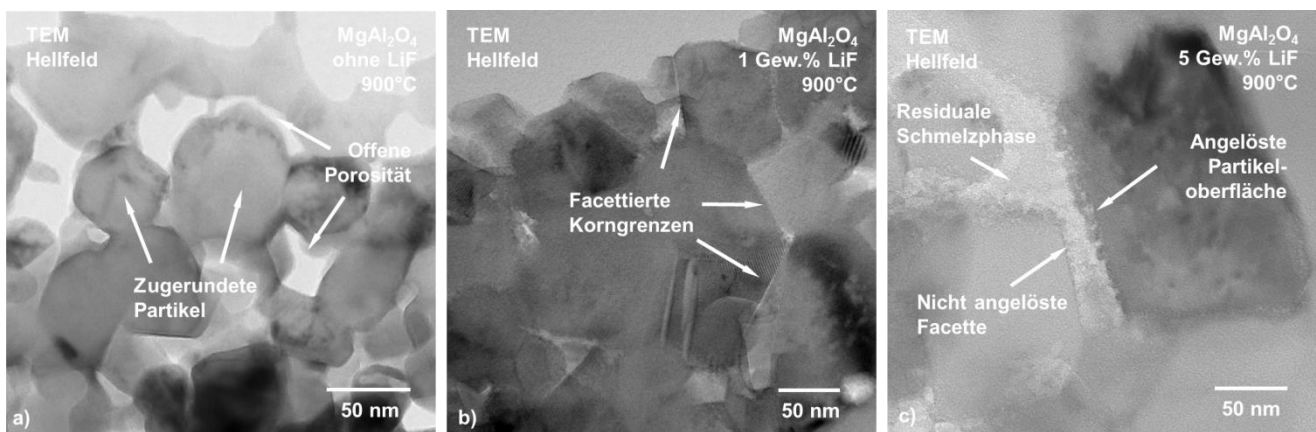


Abbildung 6-7: Vergleich der Gefüge bei 900°C für Proben die a) ohne, b) mit 1 Gew.% und c) 5 Gew. % LiF gesintert wurden. Ohne LiF findet keine Änderung der Morphologie statt, bei Zugabe von 1 Gew. % LiF sind die Partikel überwiegend facettiert, bei 5 Gew. % ist die Porosität vollständig gefüllt, es kann kein Gasphasenprozess ablaufen, die Facettierung bleibt unvollständig.

Ein reiner Gasphasenprozess führt zum gleichzeitigen Wachstum von Partikeln und Poren, eine Verdichtung findet nicht statt. Beispielhaft ist in Abbildung 6-8 die Dichteänderung zweier Spinellpulver ohne LiF und eines Pulvers mit 1 Gew.% LiF gezeigt, letzteres verdichtet deutlich später. Alle Proben wurden druckfrei gesintert.

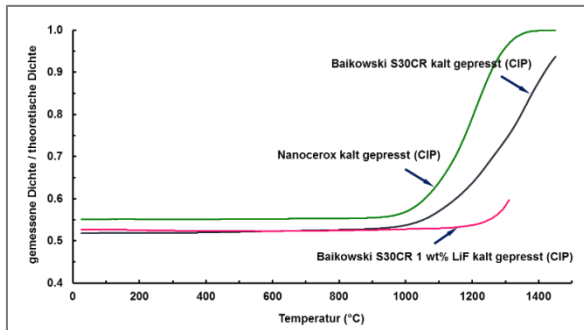


Abbildung 6-8: Änderung der Dichte der Keramik bei druckfreiem Sintern. Ein Gasphasen-gestützter Sinterprozess (durch die Zugabe von LiF) verzögert die Verdichtung durch gleichzeitiges Poren und Partikelwachstum (Materialtransport aber keine Schwindung).

Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass die Bildung von  $\text{LiAlO}_2$  und  $\text{MgF}_2$  aus  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiF(g)}$  energetisch günstig ist. Die freie Gibb'sche Energie für diese Reaktion beträgt -43.02 kJ bei  $900^\circ\text{C}$ .

Reines LiF geht jedoch erst ab einer Temperatur von  $1300^\circ\text{C}$  in die Gasphase. Es wird angenommen, dass die gasgesättigte Schmelze die Edukte bei erheblich niedrigeren Temperaturen zur Verfügung stellt. Es kommt zur lokalen Kristallisation des (i) Lithiumaluminats und (ii) eines (Li, Mg, Al) Spinells. Für letzteren liegen keine thermodynamischen Daten vor. Es ist davon auszugehen, dass auch dieser thermodynamisch stabiler ist, als der stöchiometrische MAS. Als Nukleationspunkt dienen stabile MAS Ebenen. Diese Kristallisation findet Ausdruck im ‚Coffee-Bean‘-Kontrast, der durch den lokalen Einbau von  $\text{Li}^+$  in das MAS Gitter entsteht. Sie kann solange ablaufen, wie Li zur Verfügung steht. Letzteres wird über besagte Gasphase transportiert (Abb.6-9).

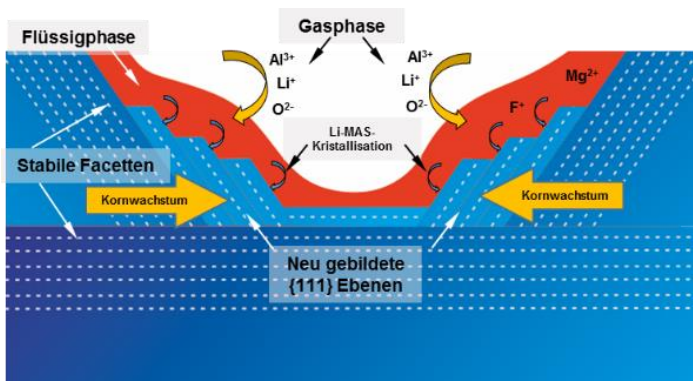


Abbildung 6-9: Schematische Darstellung des Partikelwachstums zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1070^\circ\text{C}$ . Der gasphasen-gesteuerte Prozess führt zum Schließen der Porosität, (Mg, F)-haltige Schmelze bleibt erhalten.

Das Wachstum der Ebenen führt zu einem fortschreitenden Schließen der Porosität, der Kristallisationsprozess stoppt, wenn die Porosität geschlossen ist. Die residuale Flüssigphase füllt die Poren auf, beim Abkühlen kommt zur Kristallisation von  $\text{MgF}_2$  (Abb. 6-10).

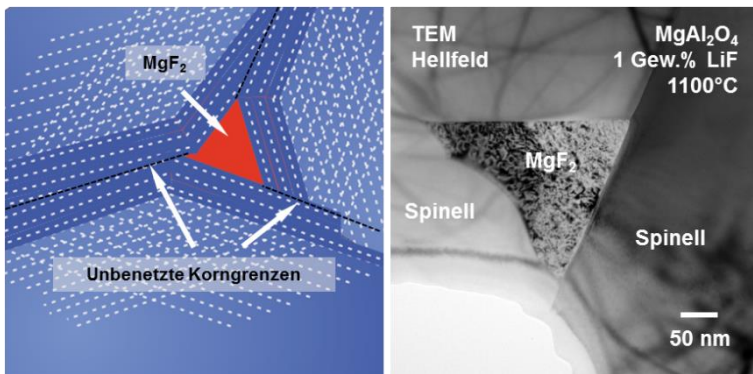


Abbildung 6-10: Schematische Darstellung des Endes des Gasphasensinterprozesses bei 1100°C. Sind alle Poren geschlossen, stoppt das gasphasengeleitete Kornwachstum, die Schmelzphase kristallisiert beim Abkühlen zu  $\text{MgF}_2$ .

Der Mechanismus ist am ehesten mit einem Vapor-Liquid-Solid (VLS) Mechanismus vergleichbar in dem eine Flüssigphase (hier: Mg-F haltig) durch eine Gasphase (hier: Li, Al, O haltig) übersättigt wird und sich eine Festphase (hier: Li, Mg, Al-Spinell) abscheidet

Es wurde gezeigt, dass sich Lithium sowohl auf den Mg-Plätzen, als auch auf den Al-Plätzen einbaut. Die Substitution von  $\text{Mg}^{2+}$  durch  $\text{Li}^+$  ist wahrscheinlich, da sich die Ionenradien (in 4-fach Koordination) von  $\text{Li}^+$  ( $r_4=0.54\text{\AA}$ ) und  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_4=0.59\text{\AA}$ )<sup>228</sup> nur marginal unterscheiden. Die direkte Substitution von  $\text{Al}^{3+}$  in oktaedrischer Koordination durch  $\text{Li}^+$  (durch Diffusion) ist dagegen, aufgrund des großen Unterschieds im Ionenradius ( $r_6(\text{Li}^+)=0.68\text{\AA}$ ;  $r_6(\text{Al}^{3+})=0.54\text{\AA}$ ) eher unwahrscheinlich. Dass es dennoch beobachtet wird, kann mit dem hohen Partialdruck von Mg(-O) über MAS (Abb. 6-11) und der erhöhten Diffusivität von  $\text{Mg}^{2+}$  im MAS Gitter (Abb. 6-12) begründet werden.

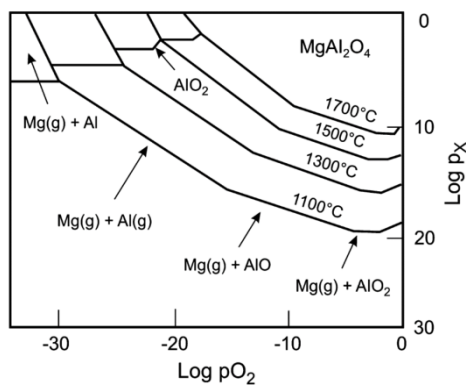
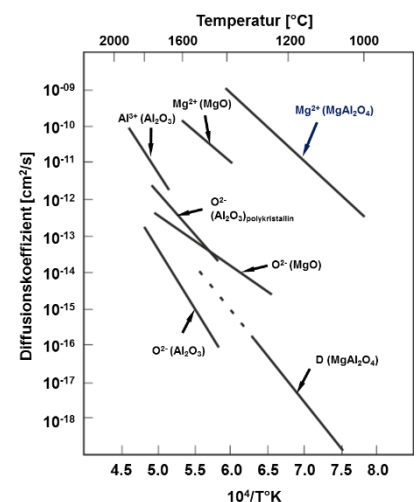


Abbildung 6-11: Log-Log Darstellung der Partialdrücke ausgewählter Verbindungen über der Spinelloberfläche für verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke<sup>229</sup>. Bereits bei niedrigen Temperaturen ist ein signifikanter MgO Partialdruck möglich. Dies führt zu einer Verschiebung der Stöchiometrie hin zu einem Al-reichen Spinell.

Abbildung 6-12: Darstellung der Diffusionskoeffizienten von  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{O}^{2-}$  in Spinell, MgO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\text{Mg}^{2+}$  ist in allen Systemen die mobilste Spezies und kann das Gitter frühzeitig verlassen<sup>230</sup>.





Bereits im Frühstadium des Sinterprozesses kommt es durch den Verlust von MgO zur lokalen Verschiebung der Stöchiometrie. Es wird berichtet, dass diese Reaktion von LiF getriggert wird. Dies wird vom Gitter ausgeglichen indem  $Al^{3+}$  auf Mg-Positionen eingebaut wird was mit einem effektiven Ionenradius von  $r_4(Al^{3+})=0.53 \text{ \AA}$  gut möglich ist. Frei gewordenen Al-Positionen auf den  $\langle 111 \rangle$  Ebenen werden jetzt mit  $Li^+$  besetzt (Abb. 6-13), die durch den größeren Ionenradius entstehenden (Druck-) Spannungen finden Ausdruck in einer lokalen Stauchung des Gitters und sind Ursache für den ‚Coffee-Bean‘-Kontrast.

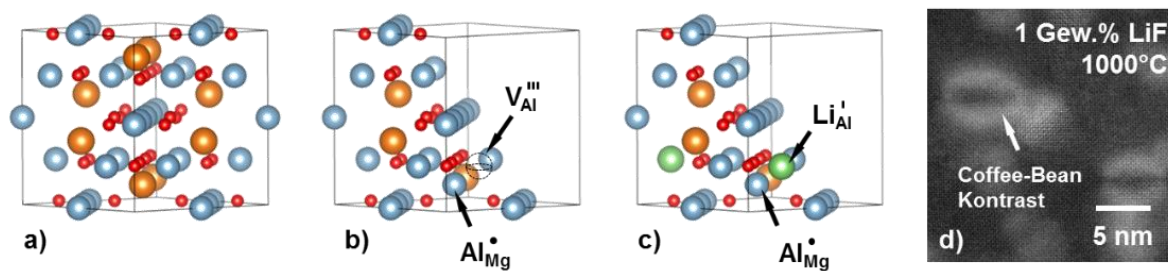
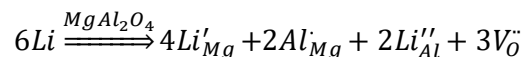
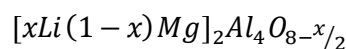


Abbildung 6-13: Schematische Darstellung der Substitution von  $Al^{3+}$  durch  $Li^+$ . Bei Temperaturerhöhung wird das ungestörte Gitter (a) MgO defizitär, dadurch kommt es zum Einbau von  $Al^{3+}$  auf Mg-Plätzen (b). Freie Al Plätze an der Oberfläche des Kristallits werden mit  $Li^+$  besetzt (c), was zu Gitterspannungen und letztlich zum ‚Coffee-Bean‘-Kontrast (d) führt.

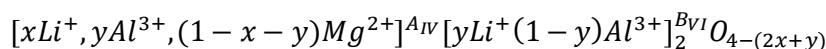
Der Einbau von Lithium in das MAS-Gitter erzeugt Sauerstoffleerstellen<sup>231</sup>, dies kann mittels der Kröger-Vink Notation wie folgt dargestellt werden.



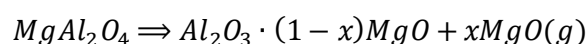
Unter der Annahme der Substitution von  $Mg^{2+}$  durch  $Al^{3+}$  ergibt sich die lokale Stöchiometrie des Li, Mg, Al Spinells zu:



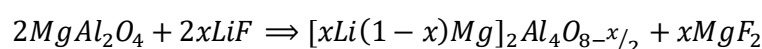
Unter Berücksichtigung der Besetzung der Oktaeder- und Tetraederplätze ergibt sich lokal die Struktur



Unter der Annahme einer ersten Teilreaktion



die zu einem Mg-defizitären Spinell führt, würde die Gesamtgleichung zur Bildung eines Li, Mg, Al-Spinells wie folgt lauten.



Das durch die Substitution mit  $Li^+$  freiwerdende  $Mg^+$  bildet zusammen mit  $F^-$  das beobachtete Magnesiumdifluorid.

Es konnte kein Hinweis auf den postulierten Einbau von Fluor in das Spinellgitter beobachtet werden. Der Gasphasenprozess läuft im Temperaturbereich zwischen  $900^\circ C$  und  $<1070^\circ C$  ab. Bei  $1070^\circ C$

werden erstmals geschlossenen Poren mit  $\text{MgF}_2$  beobachtet, bei  $1100^\circ\text{C}$  stellt sich (für 1 Gew. % LiF) ein unimodales Gefüge mit Korngrößen von 0.5 nm bis  $1.5\ \mu\text{m}$  ein. Erhöht man im Folgenden die Temperatur auf  $1200^\circ\text{C}$ - $1300^\circ\text{C}$ , setzt eine signifikante Kornvergrößerung ein, die zu Korngrößen bis  $20\ \mu\text{m}$  ( $1300^\circ\text{C}$ ) führt.

Diese Gefügevergrößerung ist eng mit der Mobilität der Korngrenzen verknüpft, die Triebkraft dafür ist die Verringerung der Korngrenzenergie durch die Verkleinerung der spezifischen inneren Oberfläche<sup>21</sup>. Die Mobilisierung von Korngrenzen ist ein diffusionsgesteuerter Vorgang, der von der Geometrie der Korngrenze und der kristallografischen Orientierung zweier benachbarter Kristallite abhängt. Allgemein findet ein Materialtransport durch Diffusion von konkaven nach konvexen Oberflächen und von stärker gekrümmten zu weniger stark gekrümmten Oberflächen statt. Die Ursache dessen liegt in der Differenz des chemischen Potentials<sup>232</sup>.

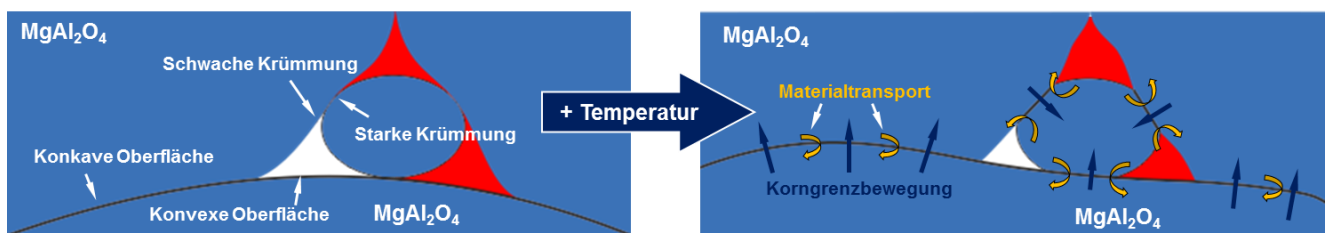


Abbildung 6-14: Schematische Darstellung der Gefügeänderung durch Temperaturerhöhung. Durch die Differenz des chemischen Potentials werden insbesondere konvexe und stark gekrümmte Grenzflächen mobilisiert.

Die Korngrenzmobilität wird durch Sekundärphasen („particle-drag“) oder durch Poren („pore-drag“) behindert. Auch ist die Differenz der Oberflächenenergie ausschlaggebend für die Mobilität der

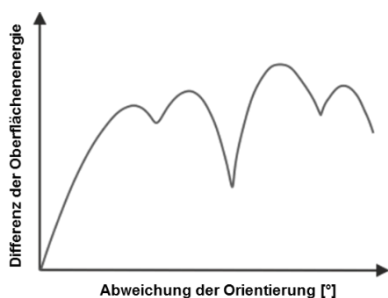


Abbildung 6-15: Schematische Darstellung der Änderung der Oberflächenenergie einer Grenzfläche in Abhängigkeit der Orientierung der Oberflächen zueinander.

Korngrenze, selbige ist von der Orientierung der Partikel zueinander abhängig. Je kleiner der Differenzbetrag ist, desto mobiler sind die Korngrenzen (Abb. 6-15). In diesem Sinne können auch kleinere Kristallite mit erheblicher Misorientierung von der Korngrenze als Sekundärphase „gesehen“ werden, was die Beweglichkeit der Korngrenze an einem solchen Kontakt behindern wird. Gut orientierte Partikel werden indes inkorporiert, kleinere Abweichungen der Orientierung in groß gewachsenen Kristalliten sind ein Indiz für das Ablaufen dieses Prozesses.

Es ist davon auszugehen, dass im Temperaturbereich zwischen  $1200^\circ\text{C}$  und  $1300^\circ\text{C}$  Korngrenzdiffusion stattfindet, deren Aktivierungsenergie generell erheblich kleiner ist, als die der Volumendiffusion<sup>233</sup>. Die diesen Diffusionsprozess limitierende Spezies ist  $\text{O}^{2-}$ , gefolgt von  $\text{Al}^{3+}$ . Durch den beschriebenen Einbau von Sauerstoffleerstellen (als Folge des  $\text{Li}^+$  Einbaus), wird der Prozess der Oberflächen und Korngrenzdiffusion erheblich erleichtert. Huang et al. berichten von Aktivierungsenergien zur Verdichtung von  $165\ \text{kJ/mol}$  für den Fall, dass mit dem Zusatz von 1 Gew. % LiF gesintert wird<sup>2, 23</sup>,

---

ohne LiF werden Energien bis 400 kJ/mol benötigt<sup>184</sup>, was der Energie für eine Volumendiffusion von  $O^{2-}$  im Spinellgitter entspricht.

Durch Korngrenzdiffusion ist es bei erhöhten Temperatur zudem möglich, dass überschüssiges  $Mg^{2+}$  aus der Sekundärphase in den Tripelpunkten mobilisiert wird und mit dem Mg-defizitären Spinell rekombiniert.

Ab einer Temperatur von 1300°C wird wieder LiF in Tripelpunkten beobachtet. Im Unterschied zum  $MgF_2$ , wurden Poren in den LiF-gefüllten Tripelpunkten beobachtet, was auf eine Gasphase schließen lässt, die beim Abkühlen kondensiert.

Die einzige Quelle für Lithium, das zur Rekombination gebraucht wird, ist Lithium aus dem MAS Gitter. Somit kann spekuliert werden, dass der lokale Einbau des  $Mg^{2+}$  auf den  $Li^+$  Plätzen für diesen Prozess verantwortlich ist. Für beide Elemente ist eine Volumendiffusion durch das Gitter möglich. Dafür spricht auch die Tatsache, dass ab 1200°C keine ‚Coffee-Bean‘-Kontraste (die durch den Li-Einbau entstehen) mehr auftreten.

Welcher Mechanismus für das Auftreten residualer Porosität verantwortlich ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Es wird berichtet, dass gasförmiges LiF wiederum durch Korngrenzdiffusion entweichen kann<sup>4, 6, 8</sup>. Eine andere Möglichkeit wäre es, dass es sich um Poren handelt, die vormalig  $MgF_2$  gefüllt waren, während vormalig freie Trippelpunkte mit gasförmigen LiF gefüllt werden.

## 7. Schlussfolgerung

Die Zugabe von LiF als Sinteradditiv wird als Notwendigkeit gesehen, um ein beliebiges Mg-Al-Spinellpulver so zu verdichten, dass Transparenz geschaffen wird. LiF wird dabei die Rolle des Lieferanten von Lithium zugeschrieben, das maßgeblich die Umkristallisation des Ausgangspulvers bewirkt. Es kommt zur lokalen Bildung eines Sauerstoff-defizitärem Li-Mg-Al-Spinells, Fluor wird nicht eingebaut. Letzteres verbindet sich mit  $\text{Mg}^{2+}$  zu  $\text{MgF}_2$ , welches ab  $1070^\circ\text{C}$  als transiente Phase an Tripelpunkten vorliegt und potentiell Ursache für residuale Porosität und damit Trübung der Keramik ist.

Sauerstoffleerstellen durch  $\text{Li}^+$ -Einbau bewirken eine signifikante Gefügevergrößerung ab  $1100^\circ\text{C}$  durch beschleunigte Korngrenz-(und Volumen-) diffusion von  $\text{O}^{2-}$ .

Die Interaktion zwischen Lithiumfluorid und Mg-Al-Spinell konnte um eine kombinierte Gas-Flüssigphasenreaktion zwischen  $845^\circ\text{C}$  und  $1070^\circ\text{C}$  ergänzt werden, letztere stellt einen neuen Aspekt der Interaktion dar und sollte Ausgangspunkt weiterer Forschung im System MAS-LiF sein.

Um residuale Porosität zu entfernen, wird ein Sinterprozess benötigt, in dem es nicht zur Anreicherung transienter Fluorphasen kommt; es wird eine Lithiumquelle benötigt, die keine weiteren Fremdelemente in das System bringt, jedoch bei niedrigeren Temperaturen dissoziiert und  $\text{Li}^+$  freigibt.

Die nächsten Schritte in diesem System wären m.E. Identifikation der Gasphase, um selbige derart zu modifizieren, dass auf den Zusatz von Fluor verzichtet werden kann.

Die Abbildung 7-1 ist das Temperaturregime schematisch durch die identifizierten Prozesse ergänzt.

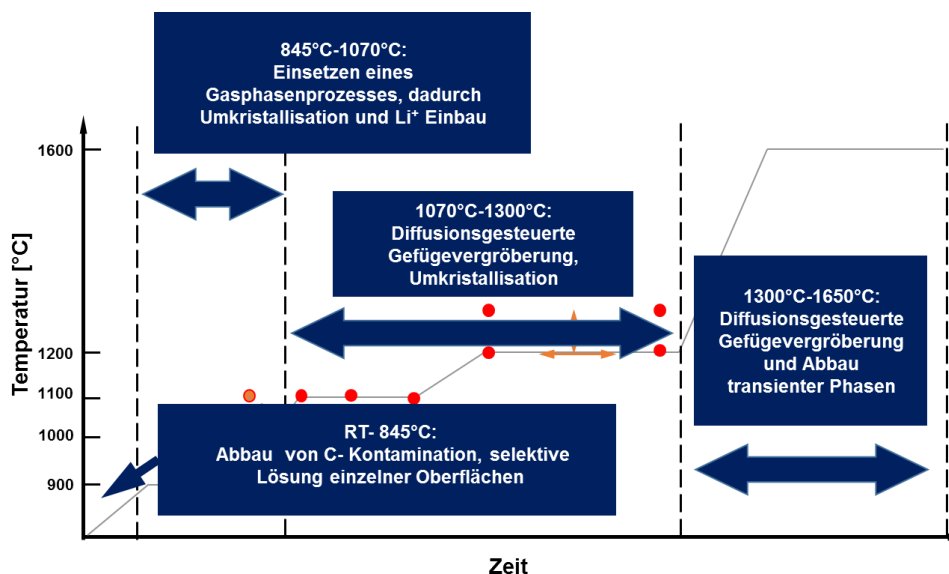


Abbildung 7-1: Schematische Darstellung des Sinterregimes. Nach detaillierten Untersuchungen von Modellproben und Modellsystemen konnte ein neuartiger, gasphasen gestützter Mechanismus identifiziert werden, der das Gefüge der gesinterten Keramik bereits im Frühstadium wesentlich beeinflusst und als direkte Wirkung von LiF auf Mg-Al-Spinell angesehen wird.

---

## 8. Verzeichnisse

---

### Abbildungsverzeichnis

---

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Spinellstruktur (g). Der Spinell ist aus einem fcc Kationengitter aufgebaut (a) in dem ein fcc Anionengitter eingebettet ist (c). Die entstehenden Anionen-Koordinationpolyeder (c, d) werden jeweils teilweise mit A- und B-Kationen besetzt (e, f). ....	8
Abbildung 2-2: Das binäre, peritektische Phasendiagramm $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ; deutlich wird die stöchiometrische Breite des Spinellfensters bei erhöhten Temperaturen.....	11
Abbildung 2-3: Transmissionsfenster von MAS im Vergleich zu weiteren optischen Keramiken. Für stöchiometrischen Spinell wird deutlich, dass dieser im Bereich der IR Strahlung größere Wellenlängen transmittiert als $\text{AlON}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nachgezeichnet und verändert nach <sup>4</sup> .....	12
Abbildung 2-4: Veränderung des Brechungsindex in Abhängigkeit der Wellenlänge. Für kleine Wellenlängen im UV Bereich nimmt der Brechungsindex als Konsequenz der unterschiedlichen Packungsdichten in den $\langle 111 \rangle$ vs. $\langle 100 \rangle$ Richtungen zu <sup>37</sup> .....	13
Abbildung 2-5: Transmission von Strahlung durch eine transluzente Keramik. Die wichtigsten Einflussfaktoren, die zu einer Reduktion der Transmission führen sind (i) Reflexion, (ii) Streuung und (iii) Absorption. ....	13
Abbildung 2-6: Mie Berechnung der In-line Transmission in Abhängigkeit der Probendicke und der Wellenlänge <sup>49</sup> . Die Relative In-line Transmission nimmt bei steigender Probendicke und kürzere Wellenlängen ab.....	15
Abbildung 2-7: Einfluss des Porendurchmessers und des Brechungsindex auf die RIT bei optischen Keramiken. Für ein Verhältnis $\lambda/2r = 1$ ist der Verlust durch Streuung maximal <sup>16</sup> .....	16
Abbildung 2-8: Spinell Keramik mit agglomerierten Poren. Im Bereich des sichtbaren Lichts (a) erkennt man die lokale Trübung der Keramik durch ein Streuzentrum. Im Rasterelektronenbild (b) sieht man, dass es sich dabei um agglomerierte Poren handelt, die jeweils einen Durchmesser von $\sim 100$ nm haben (inset).....	16
Abbildung 2-9: Transparente Spinellkeramik mit sichtbaren, schwarzen Absorptionszentren (a). TEM Untersuchungen zeigten eine Ausscheidung von kristallinen Fe-Ni-Ga Phasen innerhalb intrakristalliner Porosität (b).....	17
Abbildung 2-10: REM Abbildungen von Bruchspiegeln im MAS. Ohne Sinteradditiv (a) tritt Intrakristalliner Rissfortschritt auf, wird (b) $\text{LiF}$ zugefügt kommt es zum Rissfortschritt entlang der Korngrenzen.....	18
Abbildung 2-11: Abhängigkeit der Real-In-Line-Transmission von der Korngröße der gesinterten Keramik <sup>104</sup> . Die durchgezogene Linie zeigt die berechnete, maximale Transmission für eine dicht gesinterte $\text{Al}_2\text{O}_3$ Keramik. Durch Restporosität bei kleinen Korngrößen sinkt die RIT auf $\sim 40\%$ . 21	
Abbildung 2-12: Binäres eutektisches Phasendiagramm zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Neben kubischem Y-Al-Granat (YAG) existieren in diesem System der orthorhombische Y-Al-Perowskit und eine monokline Y-Al Phase (YAM). Nachgezeichnet nach <sup>142</sup> .....	22
Abbildung 2-13: Ausschnitt des $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ Phasendiagramms. Nachgezeichnet nach <sup>145</sup> .....	23
Abbildung 2-14: Grafische Darstellung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge. Deutlich wird der Nachteil des polykristallinen $\text{Al}_2\text{O}_3$ gegenüber dem Spinell; zur Einordnung ist die Transmission von $\text{SiO}_2$ gezeigt, dessen Transmissionsfenster bereits bei $\lambda = 4 \mu\text{m}$ schließt. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>36</sup> .....	24
Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau einer FAST Anlage <sup>185</sup> . Das zu sinternde Material wird zwischen zwei Kohlenstoffstempel (Plunger) eingebracht, welche durch Ohm'sche Heizung als Wärmequelle dienen. Dieser Aufbau befindet sich in einer Vakuumkammer, die typischerweise gekühlt wird, um Abkühlraten zu steuern.....	27
Abbildung 3-2: Darstellung verschiedener Pulsformen beim Sintern mittels FAST <sup>186</sup> . Die Unterschiede ergeben sich aus den „an“ zu „aus“ Zeiten (in ms). ....	28



Abbildung 3-3: Vereinfachter Strahlengang des TEMs im (a) Beugungs- und (b) Abbildungsmodus. Der Unterschied besteht in der durch die Zwischenlinse übertragene Bildinformation, die (a) von der hinteren Brennebene oder (b) von der Bildebene der Objektivlinse stammt. Nachgezeichnet und verändert nach <sup>193</sup> .....	29
Abbildung 3-4: Prinzipskizze der Entstehung von Hell- und Dunkelfeldabbildung <sup>194</sup> . Neben der (a) Hellfeldabbildung unterscheidet man (b) off Axis Dunkelfeld- und (b) on Axis Dunkelfeldabbildungen. Der Vorteil letzterer ist mit einer kleineren sphärischen Aberration (Linsenfehler) begründet. ....	30
Abbildung 3-5: Graphische Darstellung der Kontrasttransferfunktion für die Abbildung im a) Unterfokus, b) Scherzer-Fokus <sup>194</sup> und c) Überfokus. Im Bereich von $\sin\chi(0)$ und $\sin\chi(u) = 0$ (dem Pass Band 0-ter Ordnung) sind HRTEM-Aufnahmen intuitiv interpretierbar; $d_{\min}$ kennzeichnet die Auflösungsgrenze eines TEMs. Es wird deutlich, dass außerhalb des Scherzer-Fokus i) das Pass band erster Ordnung immer kleiner wird und dass sich ii) die Kontraste für ein gegebenes $u$ umkehren. ....	31
Abbildung 3-6: Funktionsprinzip des STEM. Leichte Elemente werden mittels des BF Detektors abgebildet, für schwere Elemente wird die HAADF Abbildung genutzt. ....	32
Abbildung 3-7: Modell der Elementarzelle des MAS in [110]-Orientierung. Mittels VESTA wurde ein $Mg^{2+}$ durch $Li^+$ ersetzt. ....	33
Abbildung 3-8: Schematische Darstellung des ‚Multi-Slice‘ Ansatzes. QSTEM unterteilt den zu simulierenden Bereich der Elementarzelle in einzelne Schichten, wobei jede dieser Schichten einer Atomlage entspricht. Anschließend wird der Pfad des Elektrons von einer Schicht zur jeweils nächsten berechnet <sup>193</sup> .....	34
Abbildung 3-9: Simulierte HAADF Abbildung eines MAS-Gitters in [110] Orientierung. Die Substitution von $Mg^{2+}$ durch $Li^+$ führt zu einer direkt interpretierbaren Kontrastveränderung auf der entsprechenden Position. ....	34
Abbildung 3-10: Schematischer Aufbau einer Ionenätzanlage <sup>194</sup> . Beschleunigte $Ar^+$ -Ionen treffen unter einem definierten Winkel auf die Probe und bewirken einen Materialabtrag. ....	35
Abbildung 3-11: Schematische Darstellung des Strahlengangs im REM. Die vom Elektronenstrahl induzierten Wechselwirkungen mit der Probe (Sekundärelektronen (SE), Rückstreuungselektronen (BSE) und Röntgenquanten werden mittels Detektoren erfasst und zu einem Bild weiterverarbeitet. ....	36
Abbildung 3-12: Schematische Darstellung der Messgeometrie für GIXRD. Monochromatische Röntgenstrahlung trifft unter einem definierten Winkel $\alpha$ ( $4-8^\circ$ ) auf die Probe, gebeugte Röntgenstrahlung wird mit einem Detektor erfasst, der um $2\theta-\alpha$ bewegt wird. ....	37
Abbildung 4-1: Schematische Darstellung des Sinterregimes. Unterbrochen von verschiedenen Haltezeiten wurden die Proben sukzessive auf $1650^\circ C$ erwärmt. Rote Punkte markieren die Stellen, an denen der Prozess unterbrochen und Proben gezogen wurden. Blaue Pfeile markieren die versuchsweise Variation des Sinterzyklus. ....	39
Abbildung 4-2: Differenzielle Thermo-Kalorimetrische Messungen an MAS mit 40 Gew.% LiF. Bei $840^\circ C$ schmilzt LiF auf, dieser Vorgang bewirkt ein auf einen endothermen Vorgang hindeutendes Signal. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>3</sup> .....	40
Abbildung 4-3: Thermogravimetrische Analyse vom MAS + 40 Gew % LiF. Zwischen $1000^\circ C$ und $1400^\circ C$ verliert die Probe 40 % der initialen Masse. Daraus wird geschlossen, dass alles LiF das System verlässt. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>184</sup> .....	40
Abbildung 4-4: REM Abbildung einer Korngrenze in HP gesintertem MAS. An den Korngrenzen kommt es zur Anreicherung von MgO. Ergänzt nach <sup>35</sup> .....	42
Abbildung 4-5: Darstellung der a) Verdichtungsrate und b) der Korngrenzmobilität in Abhängigkeit der Stöchiometrie. MgO-reiche Zusammensetzungen zeigen eine signifikant erhöhte Korngrenzmobilität, woraus sich eine höhere Verdichtungsrate ergibt. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>211, 213</sup> .....	43
Abbildung 4-6: Darstellung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten für Spinell in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung. Für $Al_2O_3$ -reiche Zusammensetzungen erhöht sich der Diffusionskoeffizient um mehrere Größenordnungen. Nachgezeichnet und ergänzt nach <sup>216</sup> .....	43

Abbildung 4-7: Schematische Darstellung des druckunterstützten Sinterregimes. Um ein vollständiges Bild der Gefügeentwicklung zu bekommen, wurde der Sinterprozess an verschiedenen Schlüsselstellen unterbrochen und Modellproben gezogen. Darüber hinaus wurden druckfrei gesinterte Modellsysteme untersucht. ....	44
Abbildung 5-1: Vergleich zweier Proben, hergestellt mit einem identischen Sinterregime. In optimalen Proben (a) fällt eine residuale Trübung im Zentralbereich auf, während bei einigen Proben die Transparenz scheinbar zufällig schlechter ist. ....	46
Abbildung 5-2: REM Abbildungen (SE) einer a) schwach und einer b) stark getrühten Probe. In beiden Fällen werden die Porosität und die damit verbundenen Streuung als Ursache für die Trübung angesehen. Je größer und häufiger die Poren auftreten, desto geringer ist die optische Transparenz. ....	46
Abbildung 5-3: Fotografien zweier Proben die eine zentrale Schwarzfärbung aufweisen. Das Maß der Absorption (a) lässt sich vermindern, indem das Material nach dem Sintern bei (b) 1100°C ausgelagert wird, jedoch bewirkt diese Nachbehandlung eine nachträgliche Trübung. ....	47
Abbildung 5-4: REM (BSE) Aufnahmen aus dem Schwarz verfärbten Zentralbereich von Probe FAST 243. In dieser Probe zeigen die Tripelpunkte keine offene Porosität (a), die Korngrenzen und die Tripelpunkte sind durch Sekundärphasen gekennzeichnet (b). ....	47
Abbildung 5-5: TEM Bright Field Aufnahme einer Korngrenze in der schwarz verfärbten Probe. Die EDX Messung (inset) zeigt die Ausscheidung einer Ga(Fe, Ni) -Phase, die für die Schwarzfärbung durch Absorption verantwortlich ist. ....	47
Abbildung 5-6: BSE-Abbildung einer bei 1100°C geglühten Probe. Die vormals mit Kohlenstoff belegten Korngrenzen stellen sich als offene Porenkanäle dar (a), in Tripelpunkten ist eine C-Phase nachweisbar (b). ....	48
Abbildung 5-7: TEM-Abbildung einer metallischen Ausscheidung an einer Korngrenze. Die chemische Analyse zeigt, dass es sich um eine Ga(Fe, Ni) -Phase handelt. ....	48
Abbildung 5-8: Vergleich zweier Proben die (a) mit dem optimalen Sinterzyklus und (b) mit einer verkürzten Haltezeit (HZ) bei 1100°C gesintert wurden. Die Variation eines Sinterschritts bewirkt eine Opazität der Probe. ....	49
Abbildung 5-9: BSE-Abbildung der Probe FAST 378. Die Verkürzung der zweiten Haltezeit bewirkt eine bimodale Korngrößenverteilung und eine ausgeprägte Porosität. ....	49
Abbildung 5-10: MAS Ausgangsmaterial vor der Zugabe von LiF und vor dem Ausglühen. Die mittlere Korngröße wird auf 60 nm geschätzt, typisch ist eine Belegung der Oberflächen mit amorphem Kohlenstoff. ....	50
Abbildung 5-11: MAS Ausgangspulver nach dem Ausglühen bei 900°C. Bei gleich bleibenden Pulvermorphologie nimmt die Dicke der Amorphen C-Schicht zu. ....	51
Abbildung 5-12: Prinzipieller Ablauf einer STEM-EELS Charakterisierung. Nach der Aufnahme des STEM Bildes (a) wird ein Zielfenster definiert, in dem in einem festgelegten Raster (hier 32x32 Pixel) jeweils ein EELS Spektrum pro Pixel aufgenommen wird(b). In jedem Spektrum wird der Signalbereich definiert (hier C), die Signalstärke wird abschließend in einer Karte rekonstruiert (c). ....	51
Abbildung 5-13: HRTEM Aufnahme einer MAS-Pulverprobe, der 5 % LiF zugegeben wurde. In einigen Bereichen ist kein Unterschied zur LiF-freien Probe erkennbar. Die amorphe Schicht auf der Oberfläche besteht aus Kohlenstoff, Fluor ist nicht nachweisbar. ....	52
Abbildung 5-14: (HR-) TEM Aufnahmen des mit 5 Gew. % LiF versetzten Ausgangsmaterials. In einigen Bereichen fehlt die amorphe Beschichtung der MAS Partikel. ....	52
Abbildung 5-15: TEM Abbildungen der bei 700°C ausgelagerten Probe mit 5 Gew.% LiF. In dieser Probe treten keine amorphen Beschichtungen der Partikeloberfläche auf. ....	53
Abbildung 5-16: TEM Abbildung der geglühten MAS Pulverprobe. In weiten Bereichen sind die Partikel systematisch angelöst, die verbleibenden Ebenen schließen einen Winkel von ca. 108° ein. ....	53
Abbildung 5-17: TEM-Übersichtsaufnahmen bei kleiner Vergrößerung. Während das Material ohne, oder mit nur geringer Zugabe von LiF porös bleibt (a, b), bewirkt die Zugabe von 5 Gew. % die vollständige Verdichtung bei 900°C. ....	54

Abbildung 5-18: Defokusserie an einer Korngrenze für eine MAS Probe mit 5 Gew.% LiF (a,b). Trägt man den relativen Defokuswert ( $f - f_{\text{Scherzer}}$ ) gegen den Abstand der entstehenden Fresnelsäume auf (c), kann die Ausdehnung $W_0$ einer Änderung des mittleren inneren Potentials (MIP) im Graphen abgelesen werden. ....	55
Abbildung 5-19: HRSTEM Abbildung einer MAS-MAS Korngrenze. Unmittelbar an der Korngrenze ist ein signifikanter Gehalt von Fluor nachweisbar, der in das Kristallitvolumen abnimmt. ....	56
Abbildung 5-20: EDX Messung in gefüllten Porenräumen und im Volumen der MAS Kristallite. In der amorphen, die Porenräume ausfüllenden Phase konnte Fluor nachgewiesen werden. ....	56
Abbildung 5-21: TEM Abbildung der gefüllten Porosität, während xenomorphe Kristallitoberflächen angelöst werden, scheinen bestimmte kristallografische Ebenen davon unbeeinflusst. ....	57
Abbildung 5-22: Idiomorphe Partikeloberflächen werden nicht von der Schmelzphase angelöst, der eingeschlossene Winkel deutet auf 2 $\langle 111 \rangle$ Ebenen. ....	57
Abbildung 5-23: TEM Abbildung eines idiomorphen MAS Kristallits. Vergleicht man die Korngrößen fällt auf, dass ausschließlich diese Partikelfraktion zum Wachstum tendiert. ....	57
Abbildung 5-24: HRTEM Abbildung eines Trippelpunktes. Während die Korngrenze bei zwei idiomorph gewachsenen MAS Partikeln frei von Sekundärphasen ist(c), kommt es im Kontakt zur amorphen Porenfüllung zu Kristallisation von $\text{MgF}_2$ (b). ....	58
Abbildung 5-25: Übersichtsaufnahmen der mit 1 Gew% beaufschlagten, bei 900°C gesinterten Probe. Neben der offenen Porosität (a) fallen das gröbere Gefüge und das mehrheitliche Auftreten idiomorpher Kristallite auf (b). ....	58
Abbildung 5-26: TEM Abbildung der LiF-frei gesinterten Probe. Die Partikel zeigen nur eine untergeordnete Vergrößerung, die Porenräume sind ungefüllt und es wurden kaum facettierte Kristallite gefunden. ....	59
Abbildung 5-27: REM BSE Abbildung der Oberfläche einer drucklos gesinterten Probe. Bei größeren Aggregaten erkennt man eine präferentielle Lösung der Oberflächen. Das Inset zeigt schematisch die Geometrie der Modellversuche. ....	59
Abbildung 5-28: BSE Abbildungen einer bei 900°C ausgelagerten Probe. Neben angelösten MAS Oberflächen ist diese Probe vor allem durch das Auftreten von kristallinem $\text{LiAlO}_2$ , $\text{MgO}$ und einer zweiten Generation Spinell charakterisiert <sup>223</sup> . ....	60
Abbildung 5-29: Diffraktogramm einer, bei 900°C ausgelagerten Proben. Neben Spinell und $\text{MgO}$ wurde bei dieser Temperatur $\text{LiAlO}_2$ nachgewiesen <sup>223</sup> . ....	60
Abbildung 5-30: BSE Abbildung einer abgeschreckten Modellprobe. Außer residualer- $\text{Mg-O}$ -haltiger Schmelze wurden perfekt idiomorphe $\text{LiAlO}_2$ Kristallite beobachtet. Zur Ausscheidung einer zweiten Generation Spinell kam es in diesem Experiment nicht. ....	60
Abbildung 5-31: Schematische Darstellung einer Umlösung bei niedrigen Temperaturen. Energetisch ungünstige Ebenen werden angelöst, getragen von einem Gasphasenprozess wachsen die energetisch günstigen $\langle 111 \rangle$ Flächen. ....	62
Abbildung 5-32: TEM Bright field Aufnahmen des Gefüges bei 1000°C nach Zugabe von 1 Gew.% LiF. Neben der teilgefüllten Porosität fallen Kristallite auf, die einen Wachstumsvorteil haben und typische Kontrastvariationen zeigen. ....	64
Abbildung 5-33: Überblicksaufnahmen einer mit 5 Gew.% versetzten Probe bei 1000°C. Das Gefüge ist vergleichsweise feinkörnig und zeigt keine offene Porosität. ....	64
Abbildung 5-34: TEM Abbildung eines Kristallits in $[110]$ Orientierung mit Kontrastvariation. Bei höherer Vergrößerung sieht man einen ‚Coffee-Bean‘-Kontrast mit ein Winkeln von ca. 54°.....	65
Abbildung 5-35: TEM Abbildung eines Kristallits in $[100]$ Orientierung mit Kontrastvariation. Bei höherer Vergrößerung sieht man einen ‚Coffee-Bean‘-Kontrast mit eingeschlossenen Winkeln von 90° .....	65
Abbildung 5-36 Stark vereinfachtes Schema zur Entstehung des ‚Coffee-Bean‘-Kontrastes am Beispiel von eingebauten Leerstellen. Die entstehende Relaxation des Grundgitters bewirkt eine lokale Änderung der Beugungsbedingung. ....	65
Abbildung 5-37: Modell einer MAS Elementarzelle nahe der a)[100] und b)[110] Orientierung.....	66

Abbildung 5-38: Schematische Darstellung hochaufgelöster STEM Untersuchungen. Aus dem Vergleich der Intensitäten in ungestörten Bereichen mit denen im Zentrum der ‚Coffee-Bean‘-Kontraste, kann auf den Einbau von Fremdatomen oder Leerstellen geschlossen werden. ....	66
Abbildung 5-39: Hochaufgelöste STEM Abbildungen der Spannungskontraste. Im Annular Bright Field (ABF) Bild sind die Spannungskontraste zu sehen, deren Position ins High Angle Annular Dark Field (HAADF) Bild übertragen wurden. ....	66
Abbildung 5-40: HAADF Abbildung des Spinells in [110] Orientierung. Die Intensitätsverteilung lässt sich isolierten Atomsäulen zuordnen, dies wurde mittels Bildsimulation verifiziert. ....	67
Abbildung 5-41: Vergleich der Intensitäten zwischen a) dem Kernbereich des Coffee-Bean Kontrastes und b) dem ungestörten Referenzbereich für das Scanprofil A. Die sich ergebenden Intensitätsverteilungen zeigen keinen signifikanten Unterschied. ....	67
Abbildung 5-42: Intensitätsprofil B für den Referenzbereich. Die Intensitätsverteilung lässt sich anhand des simulierten Bildes rekonstruieren, es werden reine Al und O Säulen abgebildet. ....	68
Abbildung 5-43: Intensitätsprofil B der weniger dicht besetzten Al- und O-Positionen im Bereich der Kontrastvariation. Im Vergleich zum Profil aus dem ungestörten Bereich (Abb. 5-42) sind die Intensitäten der Al- bzw. O-Positionen invertiert (b). Das Profil der Simulation (c) eines Modells, in dem Al mit Li ersetzt wurde (Abb. 5-44), lässt auf den Einbau von Li (oder Leerstellen) schließen. ....	68
Abbildung 5-44: Modell einer MAS Einheitszelle in leicht verkippter [110]-Orientierung. Zur Simulation der Intensitätsprofile wurde i) $\text{Al}^{3+}$ und ii) $\text{Mg}^{2+}$ partiell mit $\text{Li}^+$ substituiert. ....	68
Abbildung 5-45: Intensitätsverteilung des Mg-Signals a) im Kernbereich der Kontrastvariation und b) im Referenzbereich. Eine übergeordnete Variation (im Al-Mischsignal) wurde als topografischer Effekt interpretiert, der Übertrag dieser auf die $\text{Mg}^{2+}$ Positionen lässt dort eine Abnahme der Intensitäten erkennen. ....	69
Abbildung 5-46: Simulierte Kontrastvariation bei der Substitution von $\text{Mg}^{2+}$ durch $\text{Li}^+$ . ....	69
Abbildung 5-47: REM-SE Abbildungen bei a) 1030°, b) 1050°C und c) 1070°C. Zwischen 1030°C und 1050°C setzt ein anormales Kornwachstum ein, das zu einem bimodalen Gefüge mit idiomorphen Kristalliten führt. ....	70
Abbildung 5-48: REM SE Abbildung des Gefüges, wenn ohne LiF gesintert wird. Das Gefüge bleibt unimodal und feinkörnig. ....	70
Abbildung 5-49: TEM Übersichtsaufnahmen des Gefüges bei a) 1030°, b) 1050°C und c) 1070°C. Während bei 1030°C einzelne Kristallite zu wachsen beginnen, setzt im Temperaturbereich bis 1070°C ein ausgeprägtes Großkornwachstum ein. ....	70
Abbildung 5-50: TEM Abbildung des Gefüges bei 1050°C. Anormal wachsende Kristallite inkorporieren kleinere Partikel des Ausgangsgefüges (a), es sind weiterhin interne Kontrastvariationen zu beobachten (b). ....	71
Abbildung 5-51: TEM Aufnahmen des Gefüges bei 1070°C. Ab dieser Temperatur treten Bereiche mit geschlossener Porosität auf, die vollständig mit einer Sekundärphase ausgefüllt wird. ....	71
Abbildung 5-52: TEM-BF Abbildung der einer Sekundärphase bei 1070°C. Mittels EDX und Elektronenbeugung (inset) konnte diese als $\text{MgF}_2$ bestimmt werden. ....	72
Abbildung 5-53: Auch bei 1100°C werden alle geschlossenen Porenräume mit kristallinem $\text{MgF}_2$ ausgefüllt. ....	72
Abbildung 5-54: Elementverteilung der vollständig ausgefüllten Pore. Außer Magnesium und Fluor werden keine weiteren Elemente in die kristalline Sekundärphase eingebaut. ....	72
Abbildung 5-55: Vergleich der Gefüge bei einer Haltezeit von a) 1h und b) 2h. Für beide Haltezeiten wurde $\text{MgF}_2$ als kristalline Sekundärphase nachgewiesen. ....	73
Abbildung 5-56: Vergleich der Gefüge bei einer Haltezeit von a) 1h und b) 2h. Für beide Haltezeiten wurden Bereiche offener Porosität gezeigt, die Haltezeit hat keinen Einfluss auf die Kristallitform und deren-Größenverteilung. ....	73
Abbildung 5-57: STEM BF Abbildung eines Orientierten Kristallits bei 1100°C. Auch bei dieser Temperatur zeigen groß gewachsene Kristallite lokale Spannungskonturen, die sich am MAS Grundgitter orientieren. ....	74



Abbildung 5-58: REM-SE Übersichtsaufnahmen des Gefüges bei 1100°C für a) eine hohe und b) eine niedrige Aufheizrate (AHR) von 1050°C bis 1100°C. Die Erhöhung der AHR bewirkt Übergang von einer bimodalen zu einer unimodalen Korngrößenverteilung.....	74
Abbildung 5-59: TEM Übersichtsaufnahmen des Gefüges bei 1100°C für a) eine hohe und b) eine niedrige Aufheizrate (AHR) von 1050°C bis 1100°C. Wird schnell auf 1100°C geheizt, entsteht ein bimodales Gefüge, eine niedrige AHR bewirkt das Schließen der Porosität. ....	75
Abbildung 5-60: Elementverteilungsbilder aus dem Bereich einer kristallinen Sekundärphase. Neben dem chemischen Nachweis von $\text{MgF}_2$ als Porenfüllung wird ein deutliches Fluor-Signal an den Korngrenzen nachgewiesen. Der Nachweis von Fluor ohne $\text{Mg}^{2+}$ gibt einen Hinweis auf eingeschlossenes $\text{LiF}$ .....	75
Abbildung 5-61: REM SE-Abbildungen von druckfrei gesinterten MAS Keramiken bei a) 1030°C, b) 1050 und c) 1070°C. Vergleichbar mit FAST gesinterten Proben zeigt sich ab einer Temperatur von 1050°C die Entwicklung eines ausgeprägt bimodalen Gefüges. Aus dem idiomorphen Habitus der anormal gewachsenen Kristallite wird auf einen Gasphasenprozess geschlossen.....	76
Abbildung 5-62: Transparent gesinterte MAS Keramik. Für alle Proben fällt eine Trübung im Kernbereich auf. ....	78
Abbildung 5-63: Übersichts-aufnahmen einer bei 1200°C gesinterten Probe. Im Randbereich werden (a) feinkörnige Bereiche beobachtet in deren Tripelpunkten (b) $\text{MgF}_2$ kristallisiert. ....	79
Abbildung 5-64: TEM BF Abbildung des feinkörnigen Bereichs. Tripelpunkte werden bei 1200°C vollständig mit einer Sekundärphase aufgefüllt. MAS Kristallite in diesen Bereich zeigen einen idiomorphen Habitus. ....	79
Abbildung 5-65: Bei 1200°C werden keine ‚Coffee-Bean‘-Kontraste mehr beobachtet, interne Spannungskonturen werden als überwachsenes Ausgangsgefüge angesehen. Zunehmend werden Versetzungen beobachtet .....	80
Abbildung 5-66: TEM BF-Abbildungen des Gefüges im Kernbereich. In feinkörnigen Bereichen ist eine offene Porosität zu beobachten.....	80
Abbildung 5-67: Gefüge im Kernbereich einer bei 1200°C gesinterten Probe. Neben größeren Bereichen mit ausgeprägter Porosität sind weiterhin mit einer Sekundärphase gefüllte Tripelpunkte zu beobachten.....	80
Abbildung 5-68: TEM BF (a) und HRTEM (b) Abbildung des Gefüges im Kernbereich. Neben lokalen Änderungen der Orientierung im Volumen der Kristallite sind Versetzungsnetzwerke zu beobachten. Die Korngrenzen zeigen keine Benetzung. ....	81
Abbildung 5-69: Übersichtsaufnahmen des Gefüges im Kernbereich der Probe. Auch bei 1300°C werden Tripelpunkte beobachtet, die keine Füllung aufweisen. Die Korngröße variiert zwischen 300 nm und 1 $\mu\text{m}$ . ....	81
Abbildung 5-70: Neben kristallinem $\text{MgF}_2$ wird bei 1300°C eine weitere Sekundärphase beobachtet, die keine Kontrastvariation, jedoch eine innere Porosität zeigt. ....	82
Abbildung 5-71: TEM BF- Aufnahmen einer porösen Sekundärphase in feinkörnigen Bereichen der Probe. Eine direkte Phasenbestimmung mittels Elektronenbeugung war aufgrund fehlender Strahlstabilität nicht möglich. Für den in (b) gezeigten Bereich wurde EDX-mapping durchgeführt. ....	82
Abbildung 5-72: Elementverteilung für den in Abbildung 5-71 b gezeigten Bereich. Außer einem signifikanten Fluor-Signal wurde kein Hinweis auf andere Elemente gefunden. ....	82
Abbildung 5-73: TEM-Aufnahmen aus dem Randbereich einer, bei 1300°C gesinterten Probe. Es wurden (a) keine ungefüllten Tripelpunkte mehr beobachtet, das Gefüge ist (b) von ausgedehnten Versetzungsnetzwerken gekennzeichnet. ....	83
Abbildung 5-74: TEM Aufnahmen des Gefüges am Ende des optimalen Sinterzyklus. Neben Hinweisen auf ein überprägtes Ausgangsgefüge (a) wurden (b) vollständig gefüllte Tripelpunkte beobachtet. ....	85
Abbildung 5-75: TEM Aufnahme eines Tripelpunktes. Mittels Elektronenbeugung (SAED) konnte $\text{LiF}$ als kristalline Sekundärphase bestätigt werden. Diese Beobachtung wird durch Elementverteilungsbilder gestützt. ....	85



Abbildung 6-1: HRTEM-Aufnahmen der Ausgangspulver a) ohne und b) mit Zugabe von LiF. Bereits bei niedrigen Temperaturen bewirkt LiF den Abbau von Kohlenstoff-Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche.....	86
Abbildung 6-2: HRTEM-Aufnahme des geglühten, mit LiF versetzten Ausgangspulvers. Bereits bei 700°C kommt es zu einer Facettierung der Partikeloberflächen.....	86
Abbildung 6-3: Schematische Darstellung des Gefüges um den Schmelzpunkt des LiF (845°C). LiF (gelb) bildet eine Schmelzphase, die zur selektiven Lösung zufällig orientierter Oberflächen führt. ....	87
Abbildung 6-4: Schematische Darstellung des Gefüges um 900°C. Der Lösungsprozess setzt sich fort, $\langle 111 \rangle$ Ebenen bleiben erhalten und bilden Facetten. ....	87
Abbildung 6-5: Schematische Darstellung des Gefüges zwischen 900 und 1050°C. Es setzt ein Gasphasenprozess ein, der zum Wachstum der $\langle 111 \rangle$ Flächen führt, dabei wird $\text{Li}^+$ in das Spinellgitter eingebaut.....	88
Abbildung 6-6: ICP-OES-Analyse des Fluorgehaltes bei verschiedenen Temperaturen. Während bei der Zugabe von 1 Gew. % LiF der Fluorgehalt konstant bleibt, sinkt dieser bei einer übermäßigen Zugabe $>2.4$ Gew. %. Überschüssige Schmelzphase wird aus dem Grünkörper gepresst. ....	88
Abbildung 6-7: Vergleich der Gefüge bei 900°C für Proben die a) ohne, b) mit 1 Gew.% und c) 5 Gew. % LiF gesintert wurden. Ohne LiF findet keine Änderung der Morphologie statt, bei Zugabe von 1 Gew. % LiF sind die Partikel überwiegend facettiert, bei 5 Gew. % ist die Porosität vollständig gefüllt, es kann kein Gasphasenprozess ablaufen, die Facettierung bleibt unvollständig.....	88
Abbildung 6-8: Änderung der Dichte der Keramik bei druckfreiem Sintern. Ein Gasphasen-gestützter Sinterprozess (durch die Zugabe von LiF) verzögert die Verdichtung durch gleichzeitiges Poren und Partikelwachstum. ....	89
Abbildung 6-9: Schematische Darstellung des Gefüges des Partikelwachstums zwischen 1000°C und 1070°C. Der gasphasengesteuerte Prozessführt zum Schließen der Porosität, (Mg, F) -haltige Schmelze bleibt erhalten.....	89
Abbildung 6-10: Schematische Darstellung des Endes des Gasphasensinterprozess bei 1100°C. Sind alle Poren geschlossen, stoppt das Kornwachstum, die Schmelzphase kristallisiert beim Abkühlen zu $\text{MgF}_2$ .....	90
Abbildung 6-11: Log-Log Darstellung der Partialdrücke ausgewählter Verbindungen über der Spinelloberfläche für verschiedene Sauerstoff-Partialdrücke <sup>229</sup> . Bereits bei niedrigen Temperaturen ist ein signifikanter MgO Partialdruck möglich. Dies führt zu einer Verschiebung der Stöchiometrie hinzu einem Al-reichen Spinell. ....	90
Abbildung 6-12: Darstellung der Diffusionskoeffizienten von $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ und $\text{O}^{2-}$ in Spinell, MgO und $\text{Al}_2\text{O}_3$ . MgO ist in allen Systemen die mobilste Spezies und kann das Gitter frühzeitig verlassen <sup>230</sup> . ....	90
Abbildung 6-13: Schematische Darstellung der Substitution von $\text{Al}^{3+}$ durch $\text{Li}^+$ Bei Temperaturerhöhung wird das ungestörte Gitter (a) MgO defizitär, dadurch kommt es zum Einbau von $\text{Al}^{3+}$ auf Mg-Plätzen (b). Freie Al Plätze an der Oberfläche des Kristallits werden mit $\text{Li}^+$ besetzt (c), was zu Gitterspannungen und letztlich zum ‚Coffee-Bean‘-Kontrast (d) führt.....	91
Abbildung 7-1: Schematische Darstellung des Sinterregimes. Nach Detaillierten Untersuchungen von Modellproben und Modellsystemen konnte ein neuartiger, gasphasen gestützter Mechanismus identifiziert werden, der das Gefüge der gesinterten Keramik im Frühstadium beeinflusst und als direkte Wirkung von LiF auf Mg-Al-Spinell angesehen wird.....	94

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

ABF	Annular Bright field
BSE	Rückstreuelektronen (back scattered electron)
BF	Hellfeld (bright field)
Cc	chromatische Abberation
Cs	sphärische Abberation
CBED	konvergente Elektronenbeugung (convergent beam electron diffraction)
CIP	Kaltisostatisch gepresst
CTF	Kontrasttransferfunktion (contrast transfer function)
DF	Dunkelfeld (dark field)
DP	Beugungsbild (diffraction pattern)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy)
ESEM	(environmental scanning electron microscope)
FEG	Feldemissionskathode (field emission gun)
FFT	(fast fourier transformation)
GIXRD	(Grazing incidence) Röntgenbeugung
HAADF	(high angle annular dark field)
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
NMR	Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance)
POA	Phasenobjekt-Näherung (phase object approximation)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAED	Feinbereichselektronenbeugung (selected area electron diffraction)
SE	Sekundärelektron
STEM	(Scanning Transmission Electron Microscopy)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)

---

WPOA	schwache Phasenobjekt-Näherung (weak phase object approximation)
XRD	Röntgenbeugung
Indize	
$hkl$	explizite Ebenenschar im Kristall
$(hkl)$	äquivalente Ebenenscharen im Kristall
$[hkl]$	explizite Richtung im Kristall
$\langle hkl \rangle$	äquivalente Richtungen im Kristall

---

## Literaturverzeichnis

---

1. M.W. Benecke, N.E. Olson, J.A. Pask. "Effect of LiF on Hot-Pressing of MgO", Journal of the American Ceramic Society 50 [7], 365-368, (1967).
2. J.L. Huang, S.Y. Sun, C.Y. Chen. "Investigation of high alumina-spinel: effects of LiF and CaCO<sub>3</sub> addition (part 2)", Mat Sci Eng a-Struct 259 [1], 1-7, (1999).
3. K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook. "Chemical interaction between LiF and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during sintering", Journal of the American Ceramic Society 90 [7], 2038-2042, (2007).
4. M.R. du Merac, H.J. Kleebe, M.M. Muller, I.E. Reimanis. "Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel", Journal of the American Ceramic Society 96 [11], 3341-3365, (2013).
5. M.M. Muller, H.J. Kleebe. "Sintering Mechanisms of LiF-Doped Mg-Al-Spinel", Journal of the American Ceramic Society 95 [10], 3022-3024, (2012).
6. I. Reimanis, H.J. Kleebe. "A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)", Journal of the American Ceramic Society 92 [7], 1472-1480, (2009).
7. I.E. Reimanis, H.-J. Kleebe. "Reactions in the sintering of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel doped with LiF", International Journal of Materials Research 98 [12], 1273-1278, (2007).
8. I.E. Reimanis, K. Rozenburg, H.J. Kleebe, R.L. Cook. "Chemical interaction between LiF and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel during sintering", Journal of the American Ceramic Society 90 [7], 2038-2042, (2007).
9. M.J. Davies, S.C. Parker, G.W. Watson. "Atomistic Simulation of the Surface-Structure of Spinel", J Mater Chem 4 [6], 813-816, (1994).
10. C.M. Fang, S.C. Parker, G. de With. "Atomistic simulation of the surface energy of spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Journal of the American Ceramic Society 83 [8], 2082-2084, (2000).
11. C.M. Fang, S.C. Parker, G. de With. "Atomistic simulation of the surface energy and structure of the clean and hydrated surfaces of spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", Key Eng Mat 206-2 543-546, (2002).
12. A. Goldstein. "Correlation between MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review)", Journal of the European Ceramic Society 32 [11], 2869-2886, (2012).
13. A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Hefetz. "Transparent polycrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel with submicron grains, by low temperature sintering", J Ceram Soc Jpn 117 [1371], 1281-1283, (2009).
14. G.R. Villalobos, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal. "Degradation of magnesium aluminum spinel by lithium fluoride sintering aid", Journal of the American Ceramic Society 88 [5], 1321-1322, (2005).
15. L. Esposito, A. Piancastelli, P. Miceli, S. Martelli. "A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) by hot pressing", Journal of the European Ceramic Society 35 [2], 651-661, (2015).
16. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler. "Transparent compact ceramics: Inherent physical issues", Opt Mater 31 [8], 1144-1150, (2009).
17. F. Beclin, A. Adadd, A. Bataille, J. Crampon, R. Duclos. "Stoichiometric defect in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: Space charge in grain boundary investigation", Key Eng Mat 206-2 763-766, (2002).
18. M.R. du Merac, I.E. Reimanis, C. Smith, H.J. Kleebe, M.M. Muller. "Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel", Int J Appl Ceram Tec 10 E33-E48, (2013).
19. N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M.P. Dariel. "Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel", Journal of Materials Science 42 [9], 3273-3275, (2007).

20. S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M.P. Dariel, N. Frage. "Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing", *Journal of the American Ceramic Society* 92 [2], 358-364, (2009).
21. S.-J. Kang. *Sintering - Disification, Grain Growth and Microstructure*. Oxford, Burlington, UK: Elsevier Butterworth-Heinemann; (2005).
22. A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke, A. Potthoff. "Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders", *Journal of the American Ceramic Society* 93 [9], 2656-2666, (2010).
23. J.L. Huang, S.Y. Sun, Y.C. Ko. "Investigation of high-alumina spinel: Effect of LiF and  $\text{CaCO}_3$  addition (part 1)", *Journal of the American Ceramic Society* 80 [12], 3237-3241, (1997).
24. I.E. Reimanis, H.J. Kleebe. "Reactions in the sintering of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel doped with LiF", *International Journal of Materials Research* 98 [12], 1273-1278, (2007).
25. F. Beclin, R. Duclos, J. Crampon, F. Valin. "Superplasticity of HIP  $\text{MgO}^\circ\text{Al}_2\text{O}_3$  spinel: Prospects for superplastic forming", *Journal of the European Ceramic Society* 17 [2-3], 439-445, (1997).
26. K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida. "Fabrication of high-strength transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions", *Journal of Materials Research* 24 [9], 2863-2872, (2009).
27. A. Addad, J. Crampon, R. Guinebretiere, A. Dager, R. Duclos. "Grain boundary sliding -induced deformation in a 30 wt% zirconia-spinel composite: influence of stress", *Journal of the European Ceramic Society* 20 [12], 2063-2068, (2000).
28. K. Morita, K. Hiraga, B.N. Kim, T.S. Suzuki, Y. Sakka. "Strain softening and hardening during superplastic-like flow in a fine-grained  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel polycrystal", *Journal of the American Ceramic Society* 87 [6], 1102-1109, (2004).
29. N. Nuns, F. Beclin, J. Crampon. "Stoichiometry defect at grain boundary observed by nano-scale TEM microanalysis in spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ", *Adv Eng Mater* 6 [10], 822-825, (2004).
30. F. Suárez M., A., Torrecillas, R., Menéndez, J.L. Sintering to Transparency of Polycrystalline Ceramic Materials. In: Lakshmanan A, editor. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques: InTech*; 2012. p. 527-552.
31. F. Beclin, R. Duclos, J. Crampon, F. Valin. "Microstructural Superplastic Deformation in  $\text{MgO}^\circ\text{Al}_2\text{O}_3$  Spinel", *Acta Metall Mater* 43 [7], 2753-2760, (1995).
32. I. Ganesh. "A review on magnesium aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) spinel: synthesis, processing and applications", *International Materials Reviews* 58 [2], 63-112, (2013).
33. J.S. Sanghera, G. Villalobos, W. Kim, S. Bayya, I.D. Aggarwal. "Transparent Spinel Ceramic", *NRL Review* 215-217, (2009).
34. M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, L.M. Goldman, N. Nag. "Transparent polycrystalline cubic spinels protect and defend", *Am Ceram Soc Bull* 92 [2], 20-25, (2013).
35. J.A. Salem. "Transparent Armor Ceramics as Spacecraft Windows", *Journal of the American Ceramic Society* 96 [1], 281-289, (2013).
36. G.C. Wei. "Transparent ceramic lamp envelope materials", *J Phys D Appl Phys* 38 [17], 3057-3065, (2005).
37. A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke. "Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications", *Journal of the European Ceramic Society* 29 [2], 207-221, (2009).
38. J.H. Burnett. "Optical materials for immersion lithography", *J Photopolym Sci Tec* 18 [5], 655-662, (2005).
39. J.H. Burnett. High-index Materials for 193-mm Immersion Lithography. In: 2nd International Conference on Immersion Lithography, Burgess, Belgium, 15 September 2005; (2005).
40. J. Sanghera, S. Bayya, G. Villalobos, W. Kim, J. Frantz, B. Shaw, et al. "Transparent ceramics for high-energy laser systems", *Opt Mater* 33 [3], 511-518, (2011).
41. D.C. Harris. *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance*. Bellingham, Washington: SPI -The international Society for Optical Engineering (1999).



42. S.G. Fan, M.Q. Yu, L. Zhang, C.X. Zhao, G.L. Chen, K. Wang, et al. "Crystallization Behavior of transparent glass-ceramic containing magnesium-aluminum spinel nanocrystallites", *Rare Metal Mat Eng* 36 322-324, (2007).
43. A. Ghosh, K.W. White, M.G. Jenkins, A.S. Kobayashi, R.C. Bradt. "Fracture-Resistance of a Transparent Magnesium Aluminate Spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 74 [7], 1624-1630, (1991).
44. A. Goldstein, A. Goldenberg, M. Vulfson. "Development of a Technology for the Obtainment of Fine Grain Size, Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Parts", *J Ceram Sci Technol* 2 [1], 1-8, (2011).
45. A. Goldstein, A. Goldenberg, Y. Yeshurun, M. Hefetz. "Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis", *Journal of the American Ceramic Society* 91 [12], 4141-4144, (2008).
46. T.M. Hartnett, R.L. Gentilman. "Optical and Mechanical-Properties of Highly Transparent Spinel and ALON Domes", *P Soc Photo-Opt Inst* 505 15-22, (1984).
47. C.X. Huang, J.B. Li, M.Y. Lei, H.B. Du. "Recent advances in transparent polycrystalline spinel", *Rare Metal Mat Eng* 32 540-543, (2003).
48. C.X. Huang, J.B. Li, M.Y. Lei, H.B. Du, X.Z. Yang. "Properties and microstructure of optically transparent polycrystalline spinel", *Key Eng Mat* 280-283 545-548, (2005).
49. A. Krell, K. Waetzig, J. Klimke. "Influence of the structure of  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  spinel lattices on transparent ceramics processing and properties", *Journal of the European Ceramic Society* 32 [11], 2887-2898, (2012).
50. T.C. Lu, X.H. Chang, J.Q. Qi, X.J. Luo, Q.M. Wei, S. Zhu, et al. "Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ceramics", *Appl Phys Lett* 88 [21], (2006).
51. K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida. "Fabrication of transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel polycrystal by spark plasma sintering processing", *Scripta Materialia* 58 [12], 1114-1117, (2008).
52. L.R. Pinckney. "Transparent, high strain point spinel glass-ceramics", *J Non-Cryst Solids* 255 [2-3], 171-177, (1999).
53. L. Schnetter. "Transparent Ceramic with Extraordinary Properties: a Material that Can Compete with Sapphire", *Cfi-Ceram Forum Int* 90 [10], E31-E32, (2013).
54. M. Shimada, T. Endo, T. Saito, T. Sato. "Fabrication of transparent spinel polycrystalline materials", *Materials Letters* 28 [4-6], 413-415, (1996).
55. V.A. Sokol, D.A. Rokhlenko, L.I. Kononova, A.V. Bromberg. "Aluminummagnesium Spinel for Transparent Ceramic", *Inorg Mater* 17 [5], 636-641, (1981).
56. A.J. Stryjak, P.W. Mcmillan. "Microstructure and Properties of Transparent Glass-Ceramics .2. Physical-Properties of Spinel Transparent Glass-Ceramics", *Journal of Materials Science* 13 [8], 1794-1804, (1978).
57. A.J. Stryjak, P.W. Mcmillan. "Microstructure and Properties of Transparent Glass-Ceramics .1. Microstructure of Spinel Transparent Glass-Ceramics", *Journal of Materials Science* 13 [6], 1275-1281, (1978).
58. K. Tsukuma. "Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel ceramics produced by HIP post-sintering", *J Ceram Soc Jpn* 114 [1334], 802-806, (2006).
59. S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, F. Gu, D.Y. Tang, Z.L. Dong, et al. "Transparent ceramics: Processing, materials and applications", *Prog Solid State Ch* 41 [1-2], 20-54, (2013).
60. K. Watzig, T. Hutzler, A. Krell. "Transparent Spinel by Reactive Sintering of Different Alumina Modifications with  $\text{MgO}$ ", *Cfi-Ceram Forum Int* 86 [6], E47-E49, (2009).
61. C. Aksel, F.L. Riley. "Effect of the particle size distribution of spinel on the mechanical properties and thermal shock performance of  $\text{MgO}$ -spinel composites", *Journal of the European Ceramic Society* 23 [16], 3079-3087, (2003).
62. A. Atkinson, P. Bastid, Q.Y. Liu. "Mechanical properties of magnesia-spinel composites", *Journal of the American Ceramic Society* 90 [8], 2489-2496, (2007).
63. C. Baudin, R. Martinez, P. Pena. "High-Temperature Mechanical-Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 78 [7], 1857-1862, (1995).

64. R. Devanathan, N. Yu, K.E. Sickafus, M. Nastasi. "Structure and mechanical properties of irradiated magnesium aluminate spinel", J Nucl Mater 232 [1], 59-64, (1996).
65. L.A. Diaz, R. Torrecillas, F. Simonin, G. Fantozzi. "Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions", Journal of the European Ceramic Society 28 [15], 2853-2858, (2008).
66. I. Ganesh, G.J. Reddy, G. Sundararajan, S.M. Olhero, P.M.C. Torres, J.M.F. Ferreira. "Influence of processing route on microstructure and mechanical properties of  $MgAl_2O_4$  spinel", Ceramics International 36 [2], 473-482, (2010).
67. K. Izumi, K. Yasuda, C. Kinoshita, M. Kutsuwada. "Mechanical properties and microstructure of alpha-alumina and magnesium aluminate spinel irradiated with He ions", J Nucl Mater 263 1856-1860, (1998).
68. J. Jagielski, A. Piatkowska, P. Aubert, O. Maciejak, S. Labdi, L. Thome, et al. "Mechanical properties of irradiated spinel ceramics", Nucl Instrum Meth B 268 [19], 2977-2979, (2010).
69. N.M. Khalil, M.B. Hassan, E.M.M. Ewais, F.A. Saleh. "Sintering, mechanical and refractory properties of MA spinel prepared via co-precipitation and sol-gel techniques", Journal of Alloys and Compounds 496 [1-2], 600-607, (2010).
70. N.M. Khalil, M.F.M. Zawrah. "Improvement of physico-mechanical properties of self-forming MA spinel castables", Brit Ceram T 100 [3], 110-114, (2001).
71. M.H. Lewis. "Defect Structure and Mechanical Properties of Spinel Single Crystals", Philos Mag 17 [147], 481-&, (1968).
72. T.E. Mitchell. "Dislocations and mechanical properties of  $MgO-Al_2O_3$  spinel single crystals", Journal of the American Ceramic Society 82 [12], 3305-3316, (1999).
73. T. Mroz, L.M. Goldman, A.D. Gledhill, D.S. Li, N.P. Padture. "Nanostructured, Infrared-Transparent Magnesium-Aluminate Spinel with Superior Mechanical Properties", Int J Appl Ceram Tec 9 [1], 83-90, (2012).
74. T. Rodriguez-Suarez, S. Lopez-Esteban, J.F. Bartolome, J.S. Moya. "Mechanical properties of alumina-rich magnesium aluminate spinel/tungsten composites", Journal of the European Ceramic Society 27 [11], 3339-3344, (2007).
75. F. Simonin, C. Olagnon, S. Maximilien, G. Fantozzi, L.A. Diaz, R. Torrecillas. "Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions", Journal of the American Ceramic Society 83 [10], 2481-2490, (2000).
76. K.V. Simonov, V.D. Koksharov, A.I. Zabolotka, L.A. Reinov. "Thermomechanical and Deformation Properties of Periclase and Magnesite Spinel Refractories", Refractories-Ussr+ 24 [1-2], 7-14, (1983).
77. S.S. Suzuki, S. Taruta, K. Kitajima, N. Takusagawa. "Mechanical properties of spinel/mica composites", J Ceram Soc Jpn 108 [12], 1079-1084, (2000).
78. O. Tokarev, L. Schnetter, T. Beck, J. Malzbender. "Grain size effect on the mechanical properties of transparent spinel ceramics", Journal of the European Ceramic Society 33 [4], 749-757, (2013).
79. O. Tokarev, R.W. Steinbrech, L. Schnetter, J. Malzbender. "Micro- and macro-mechanical testing of transparent  $MgAl_2O_4$  spinel", Journal of Materials Science 47 [12], 4821-4826, (2012).
80. M.F.M. Zawrah, M.A. Serry, J. Schneider, K.H.Z. Gahr. "Microstructure and mechanical properties of non-stoichiometric  $MgAl_2O_4$ -spinel bodies", Cfi-Ceram Forum Int 77 [3], 22-26, (2000).
81. Y. Akimune, R.C. Bradt. "Knoop Microhardness Anisotropy of Single-Crystal Stoichiometric  $MgAl_2O_4$  Spinel", Journal of the American Ceramic Society 70 [4], C84-C86, (1987).
82. A. Banerjee, S. Das, S. Misra, S. Mukhopadhyay. "Structural analysis on spinel ( $MgAl_2O_4$ ) for application in spinel-bonded castables", Ceramics International 35 [1], 381-390, (2009).
83. I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, K. Rajeshwari, R. Sengupta, et al. "An efficient  $MgAl_2O_4$  spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- $Al_2O_3$  and MgO-C refractories", Ceramics International 28 [3], 245-253, (2002).

84. K.E. Sickafus, J.M. Wills, N.W. Grimes. "Structure of spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 82 [12], 3279-3292, (1999).
85. E.J. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijn. "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures .2. Electronic Conductivity", *J Chem Phys* 15 [4], 181-187, (1947).
86. T. Barth, E. Posnjak. "Spinel structures: with and without variate atom equipoints", *Zeitschrift für Kristallografie* 82 [1-6], 325-342, (1932).
87. R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs. "Systematics of the Spinel Structure Type", *Phys Chem Miner* 4 [4], 317-339, (1979).
88. K.E. Sickafus, R. Hughes. "Spinel compounds: Structure and property relations", *Journal of the American Ceramic Society* 82 [12], 3277-3278, (1999).
89. R.V. Gaines, H.C. Skinner, E.E. Foord, B. Mason, R. A. Dana's *New Mineralogy*: John Wiley & Sons; (1997).
90. H. Strunz, E.H. Nickel. *Strunz Mineralogical Tables*. 9 ed. Stuttgart: Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung; (2001).
91. N.W. Grimes. "Self-Diffusion in Compounds with Spinel Structure", *Philos Mag* 25 [1], 67-&, (1972).
92. C. Wagner. "The mechanism of formation of ionic compounds of higher order (double salts, spinels, silicates)", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 34 309-316, (1936).
93. R. Lindner, A. Akerstrom. "Self-Diffusion and Reaction in Oxide and Spinel Systems", *Zeitschrift für physikalische Chemie* 6 162-177, (1956).
94. R. Lindner. "Formation of Silicates and Double Oxides in Solids Reactions at High Temperatures and Its Investigation by Means of Radioactive Tracers", *Ceramic Abstracts* 252, (1956).
95. R.E. Carter. "Mechanism of Solid-state Reaction Between Magnesium-Oxide and Aluminum Oxide and Between Magnesium Oxide and Ferric Oxide", *Journal of the American Ceramic Society* 44 116-120, (1961).
96. D.M. Roy, R. Roy, E.F. Osborn. "The System  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  and influence of carbonate and nitrate ions on the phase equilibria", *Am J Sci* 251 337-361, (1953).
97. A.M. Alper, R.N. McNally, P.H. Ribbe, R.C. Doman. "The System  $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ ", *Journal of the American Ceramic Society* 45 [6], 263-268, (1962).
98. V.S. Stubican, R. Roy. "Mechanism of Precipitation of Spinel from  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  Solid Solutions", *J Phys Chem Solids* 26 [8], 1293-&, (1965).
99. I. Ganesh, S.M. Olhero, P.M.C. Torres, J.M.F. Ferreira. "Gelcasting of Magnesium Aluminate Spinel Powder", *Journal of the American Ceramic Society* 92 [2], 350-357, (2009).
100. M.L. Bortz, R.H. French, D.J. Jones, R.V. Kasowski, F.S. Ohuchi. "Temperature-Dependence of the Electronic-Structure of Oxides -  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Phys Scripta* 41 [4], 537-541, (1990).
101. J.D. Woosley, C. Wood, E. Sonder, R.A. Weeks. "Photoelectric Effects in Magnesium Aluminum Spinel", *Phys Rev B* 22 [2], 1065-1072, (1980).
102. A. Jouini, H. Sato, A. Yoshikawa, T. Fukuda, G. Boulon, K. Kato, et al. "Crystal growth and optical absorption of pure and Ti, Mn-doped  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel", *J Cryst Growth* 287 [2], 313-317, (2006).
103. S.D. Mo, W.Y. Ching. "Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  System", *Phys Rev B* 54 [23], 16555-16561, (1996).
104. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler. "Advanced spinel and sub-micron  $\text{Al}_2\text{O}_3$  for transparent armour applications", *Journal of the European Ceramic Society* 29 [2], 275-281, (2009).
105. R. Apetz, M.P.B. van Bruggen. "Transparent alumina: A light-scattering model", *Journal of the American Ceramic Society* 86 [3], 480-486, (2003).
106. G. Mie. "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Lösungen", *Ann Phys-Leipzig* 330 377-445, (1908).
107. C.F. Bohren, H. Hufmann, D.R. Rayleigh-Gans Theory, in *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; (1988).

108. J.G.J. Peelen, R. Metselaa. "Light-Scattering by Pores in Polycrystalline Materials - Transmission Properties of Alumina", J Appl Phys 45 [1], 216-220, (1974).
109. A. Krell. "A new look at grain size and load effects in the hardness of ceramics", Mat Sci Eng a-Struct 245 [2], 277-284, (1998).
110. C.S. Pande, K.P. Cooper. "Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials", Prog Mater Sci 54 [6], 689-706, (2009).
111. M.R. du Merac, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe. "Electrochemical Impedance Spectroscopy of Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel", Journal of the American Ceramic Society 98 [7], 2130-2138, (2015).
112. J.L. Bates, J.E. Garnier. "Electrical-Conductivity of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ", Journal of the American Ceramic Society 64 [10], C138-C141, (1981).
113. T. Mathews, K.T. Jacob, J.P. Hajra. "Electrical Transport in Magnesium Aluminate", B Mater Sci 13 [4], 293-300, (1990).
114. S. Saha, B. Das, N. Mazumder, A. Bharati, K.K. Chattopadhyay. "Effect of Cr doping on the AC electrical properties of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  nanoparticles", J Sol-Gel Sci Techn 61 [3], 518-526, (2012).
115. E. Sonder. "Ionic Transference Numbers and Electrical-Conduction in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel", Journal of the American Ceramic Society 66 [1], 50-53, (1983).
116. S.T. Murphy, B.P. Uberuaga, J.B. Ball, A.R. Cleave, K.E. Sickafus, R. Smith, et al. "Cation diffusion in magnesium aluminate spinel", Solid State Ionics 180 [1], 1-8, (2009).
117. J.A. Ball, S.T. Murphy, R.W. Grimes, D. Bacorisen, R. Smith, B.P. Uberuaga, et al. "Defect processes in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel", Solid State Sci 10 [6], 717-724, (2008).
118. Z. Lodziana, J. Piechota. "Ab initio thermodynamic properties of point defects and O-vacancy diffusion in Mg spinels", Phys Rev B 74 [18], (2006).
119. S.M. Hosseini. "Structural, electronic and optical properties of spinel  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  oxide", Phys Status Solidi B 245 [12], 2800-2807, (2008).
120. A.F. Dericoglu, A.R. Boccaccini, I. Dlouhy, Y. Kagawa. "Effect of chemical composition on the optical properties and fracture toughness of transparent magnesium aluminate spinel ceramics", Materials Transactions 46 [5], 996-1003, (2005).
121. S. Kochawattana, A. Stevenson, S.H. Lee, M. Ramirez, V. Gopalan, J. Dumm, et al. "Sintering and grain growth in  $\text{SiO}_2$  doped Nd : YAG", Journal of the European Ceramic Society 28 [7], 1527-1534, (2008).
122. A.C. Sutorik, G. Gilde, J.J. Swab, C. Cooper, R. Gamble, E. Shanholtz. "Transparent Solid Solution Magnesium Aluminate Spinel Polycrystalline Ceramic with the Alumina-Rich Composition  $\text{MgO} * 1.2 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ", Journal of the American Ceramic Society 95 [2], 636-643, (2012).
123. A. Krell, E. Pippel, J. Woltersdorf, W. Burger. "Subcritical crack growth in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with submicron grain size", Journal of the European Ceramic Society 23 [1], 81-89, (2003).
124. A. Krell. "Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina", Mat Sci Eng a-Struct 209 [1-2], 156-163, (1996).
125. A. Krell. "A new look at the influences of load, grain size, and grain boundaries on the room temperature hardness of ceramics", Int J Refract Met H 16 [4-6], 331-335, (1998).
126. A. Krell, P. Blank, H.W. Ma, T. Hutzler, M.P.B. van Bruggen, R. Apetz. "Transparent sintered corundum with high hardness and strength", Journal of the American Ceramic Society 86 [1], 12-18, (2003).
127. A. Krell, D. Klaffke. "Effects of grain size and humidity on fretting wear in fine-grained alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ , and zirconia", Journal of the American Ceramic Society 79 [5], 1139-1146, (1996).
128. J. Koike, S. Tashima, S. Wakiya, K. Maruyama, H. Oikawa. "Mechanical properties and microstructure of centrifugally compacted alumina and hot-isostatically-pressed alumina", Mat Sci Eng a-Struct 220 [1-2], 26-34, (1996).
129. M.H. Bocanegra-Bernal, C. Dominguez-Rios, A. Garcia-Reyes, A. Aguilar-Elguezabal, J. Echeberria, A. Nevarez-Rascon. "Fracture toughness of an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ceramic for joint prostheses under sinter and sinter-HIP conditions", Int J Refract Met H 27 [4], 722-728, (2009).



130. A. Krell. "Fracture origin and strength in advanced pressureless-sintered alumina", *Journal of the American Ceramic Society* 81 [7], 1900-1906, (1998).
131. B.N. Kim, T. Kishi. "Estimation of Fracture-Resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Polycrystals from Single-Crystal Values", *Mat Sci Eng a-Struct* 176 [1-2], 371-378, (1994).
132. P. Hing. "Fabrication of Translucent Magnesium Aluminate Spinel and Its Compatibility in Sodium Vapor", *Journal of Materials Science* 11 [10], 1919-1926, (1976).
133. N. Caruso, inventor Metal Halide Lamp. 1995.
134. E.S. Lukin, A.S. Vlasov, M.A. Zubakhina, A.M. Datsenko. "Effect of Gamma-Radiation on the Optical-Properties of Transparent Yttrium-Oxide Ceramics", *Glass Ceram+* 37 [5-6], 255-258, (1980).
135. C. Greskovich, K.N. Woods. "Fabrication of Transparent  $\text{ThO}_2$ -Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Am Ceram Soc Bull* 52 [5], 473-478, (1973).
136. C. Greskovich, J.P. Chernoch. "Polycrystalline Ceramic Lasers", *J Appl Phys* 44 [10], 4599-4606, (1973).
137. Y.N. Xu, Z.Q. Gu, W.Y. Ching. "Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria", *Phys Rev B* 56 [23], 14993-15000, (1997).
138. W.H. Rhodes. "Physical-Properties of Transparent  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ", *Am Ceram Soc Bull* 60 [8], 857-857, (1981).
139. O. Yeheskel, O. Tevet. "Elastic moduli of transparent yttria", *Journal of the American Ceramic Society* 82 [1], 136-144, (1999).
140. A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida. "Synthesis of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ -Codoped Yag Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers", *Journal of the American Ceramic Society* 78 [9], 2545-2547, (1995).
141. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida. "Fabrication and Optical-Properties of High-Performance Polycrystalline Nd-Yag Ceramics for Solid-State Lasers", *Journal of the American Ceramic Society* 78 [4], 1033-1040, (1995).
142. J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, B. Lent. "Investigation of Phase-Stability in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  System", *Journal of Materials Science* 9 [4], 527-537, (1974).
143. A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G.L. Messing. "Progress in ceramic lasers", *Annu Rev Mater Res* 36 397-429, (2006).
144. A. Ikesue, Y.L. Aung. "Synthesis and performance of advanced ceramic lasers", *Journal of the American Ceramic Society* 89 [6], 1936-1944, (2006).
145. J.W. McCauley, P. Patel, M.W. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, et al. "AlON: A brief history of its emergence and evolution", *Journal of the European Ceramic Society* 29 [2], 223-236, (2009).
146. G. Yamaguchi, H. Yanagida. "Study on the Reductive Spinel - a New Spinel Formula  $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$  Instead of the Previous one  $\text{Al}_3\text{O}_4$ ", *B Chem Soc Jpn* 32 [11], 1264-1265, (1959).
147. A. Lefebvre, Collongu.R, J.C. Gilles. "Periodic Antiphases in Nonstoichiometric Spinel ( $9\text{al}_2\text{o}_3\text{-Aln}$ ) Prepared at High-Temperature", *Mater Res Bull* 7 [6], 551-&, (1972).
148. K.H. Jack, W.I. Wilson. "Ceramics Based on Si-Al-O-N and Related Systems", *Nature-Phys Sci* 238 [80], 28-&, (1972).
149. Y. Oyama. "Solid-Solution in Ternary-System,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ ", *Jpn J Appl Phys* 11 [5], 760-&, (1972).
150. J.W. Mccauley, N.D. Corbin. "Phase-Relations and Reaction Sintering of Transparent Cubic Aluminum Oxynitride Spinel (Alon)", *Journal of the American Ceramic Society* 62 [9-10], 476-479, (1979).
151. J.W. Mccauley, N.D. Corbin. "Phase-Relations and Reaction Sintering of Cubic Aluminum Oxynitride Spinel", *Am Ceram Soc Bull* 58 [3], 348-348, (1979).
152. J.W. Mccauley, D.J. Viechnicki, N. Corbin. "Formation of a Spinel Phase in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  System", *Am Ceram Soc Bull* 55 [4], 400-400, (1976).
153. J.W. Mccauley, D.J. Viechnicki, N.D. Corbin, D.H. Corkum. "Stability of a Spinel Phase in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{AlN}$  System", *Am Ceram Soc Bull* 56 [3], 301-301, (1977).
154. <http://www.surmet.com/index.php>, (2016).



155. Y.W. Kim, H.C. Park, Y.B. Lee, K.D. Oh, R. Stevens. "Reaction sintering and microstructural development in the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ ", Journal of the European Ceramic Society 21 [13], 2383-2391, (2001).
156. Y.W. Kim, B.H. Park, H.C. Park, Y.B. Lee, K.D. Oh, F.L. Riley. "Sintering, microstructure, and mechanical properties of  $\text{AlON-AlN}$  particulate composites", Brit Ceram T 97 [3], 97-104, (1998).
157. X.D. Wang, F.M. Wang, W.C. Li. "Synthesis, microstructures and properties of gamma-aluminum oxynitride", Mat Sci Eng a-Struct 342 [1-2], 245-250, (2003).
158. T.M. Hartnett, S.D. Bernstein, E.A. Maguire, R.W. Tustison. "Optical properties of  $\text{AlON}$  (aluminum oxynitride)", Infrared Phys Techn 39 [4], 203-211, (1998).
159. J.W. Mccauley. "Structure and Properties of Aluminum Nitride and  $\text{AlON}$  Ceramics ", Army Research Laboratory ARL-TR-2740, (2002).
160. P.J. Patel, Swab, J.J., Stanley, M., Quinn, G.D. "Indentation Size Effect (ISE) of Transparent  $\text{AlON}$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ", Army Research Laboratory ARL-TR-3852 (2006).
161. L. Zhang, W. Pan. "Structural and Thermo-Mechanical Properties of  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  Transparent Ceramics", Journal of the American Ceramic Society 98 [10], 3326-3331, (2015).
162. R.J. Bratton, Terwilli.Gr, S.M. Ho. "Densification Phenomena in Hot-Pressing of Spinel", Journal of Materials Science 7 [12], 1363-1368, (1972).
163. R.J. Bratton. "Characterization and Sintering of Reactive  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel", Am Ceram Soc Bull 48 [11], 1069-&, (1969).
164. R.J. Bratton. "Characterization and Sintering of Active  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel", Am Ceram Soc Bull 47 [4], 426-&, (1968).
165. R.J. Bratton. "Thermal and Xray Diffraction Study of Coprecipitates Yielding  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Powders", Am Ceram Soc Bull 47 [4], 351-&, (1968).
166. R.J. Bratton. "Characterization and Sintering of Active  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel", Am Ceram Soc Bull 47 [9], 883-&, (1968).
167. R.J. Bratton. "Translucent Sintered  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ", Journal of the American Ceramic Society 57 [7], 283-286, (1974).
168. D.W. Roy, J.L. Hastert. "Polycrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel for High-Temperature Windows", Am Ceram Soc Bull 61 [11], 1191-1191, (1982).
169. S. Roy, J. Ghose. "Syntheses and studies on some copper chromite spinel oxide composites", Mater Res Bull 34 [7], 1179-1186, (1999).
170. D.W. Roy. "Hot-pressed  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  for Ultraviolet (UV), Visible and Infrared (IR) Optical Requirements", P Soc Photo-Opt Inst 297 13-18, (1981).
171. J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori. "Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics", Journal of the American Ceramic Society 83 [11], 2866-2868, (2000).
172. A. Krell, A. Bales. "Grain Size-Dependent Hardness of Transparent Magnesium Aluminate Spinel", Int J Appl Ceram Tec 8 [5], 1108-1114, (2011).
173. A. Krell, P. Blank. "Grain-Size Dependence of Hardness in Dense Submicrometer Alumina", Journal of the American Ceramic Society 78 [4], 1118-1120, (1995).
174. A. Krell, A. Teresiak, D. Schlafer. "Grain size dependent residual microstresses in submicron  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$ ", Journal of the European Ceramic Society 16 [8], 803-811, (1996).
175. C.J. Ting, H.Y. Lu. "Hot-pressing of magnesium aluminate spinel - I. Kinetics and densification mechanism", Acta Materialia 47 [3], 817-830, (1999).
176. C.J. Ting, H.Y. Lu. "Hot-pressing of magnesium aluminate spinel - II. Microstructure development", Acta Materialia 47 [3], 831-840, (1999).
177. K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga. "Spark-Plasma-Sintering Condition Optimization for Producing Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Polycrystal", Journal of the American Ceramic Society 92 [6], 1208-1216, (2009).
178. K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga. "Densification behavior of a fine-grained  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel during spark plasma sintering (SPS)", Scripta Materialia 63 [6], 565-568, (2010).
179. D.W. Roy, inventor Dome and window for missiles and launch tubes with high ultraviolet transmittance. 1990.

180. S.K. Chen, M.Y. Cheng, S.J. Lin. "Reducing the sintering temperature for MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures by addition of cryolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)", *Journal of the American Ceramic Society* 85 [3], 540-544, (2002).
181. I. Ganesh, S. Bhattacharjee, B.P. Saha, R. Johnson, Y.R. Mahajan. "A new sintering aid for magnesium aluminate spinel", *Ceramics International* 27 [7], 773-779, (2001).
182. F.H. Alvarez, D.M. Pasquevich, A. Bohe. "Formation of magnesium spinel in the presence of LiCl", *Journal of Materials Science* 40 [5], 1193-1200, (2005).
183. I. Ganesh, S.M. Olhero, A.H. Rebelo, J.M.F. Ferreira. "Formation and densification behavior of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel: The influence of processing parameters", *Journal of the American Ceramic Society* 91 [6], 1905-1911, (2008).
184. K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook. "Sintering kinetics of a MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel doped with LiF", *Journal of the American Ceramic Society* 91 [2], 444-450, (2008).
185. J.E. Garay. "Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials", *Annual Review of Materials Research*, Vol 40 40 445-468, (2010).
186. Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi. "The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method", *Journal of Materials Science* 41 [3], 763-777, (2006).
187. L.A. Stanciu, V.Y. Kodash, J.R. Groza. "Effects of heating rate on densification and grain growth during field-assisted sintering of alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoSi<sub>2</sub> powders", *Metall Mater Trans A* 32 [10], 2633-2638, (2001).
188. Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki. "Effects of heating rate and particle size on pulse electric current sintering of alumina", *Scripta Materialia* 48 [12], 1631-1636, (2003).
189. W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir. "Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process - I. Effect of dc pulsing on reactivity", *Mat Sci Eng a-Struct* 394 [1-2], 132-138, (2005).
190. G.Q. Xie, O. Ohashi, K. Chiba, N. Yamaguchi, M.H. Song, K. Furuya, et al. "Frequency effect on pulse electric current sintering process of pure aluminum powder", *Mat Sci Eng a-Struct* 359 [1-2], 384-390, (2003).
191. J.R. Groza, M. Garcia, J.A. Schneider. "Surface effects in field-assisted sintering", *Journal of Materials Research* 16 [1], 286-292, (2001).
192. J.R. Groza, A. Zavaliangos. "Sintering activation by external electrical field", *Mat Sci Eng a-Struct* 287 [2], 171-177, (2000).
193. D.B. Williams, C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy*. 2 ed. New York, USA: Springer; (2009).
194. H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, M.M. Müller. "Transmission Electron Microscopy", *Bunsenmagazin* 5 [12], 168-178, (2010).
195. L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. New York: Springer; (2008).
196. P. Buseck, J. Cowley, L. Eyring. *High-Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*: Oxford University Press; (1988).
197. J.C.H. Spence. *High-Resolution Electron Microscopy*: Oxford University Press; (2009).
198. O. Scherzer. "Über einige Fehler von Elektronenlinsen", *Zeitschrift für Physik* 101 [9], 593-603, (1936).
199. O.L. Krivanek, Dellby, N., Lupini, A. R. "Towards sub-Å electron beams", *Ultramicroscopy* 78 [1-4], 1-11, (1999).
200. M. Haider, Rose, H., Uhlemann, S., Kabius, B., Urban, K. . "Towards 0.1 nm resolution with the first spherically corrected transmission electron microscope", *J Electron Microsc* 47 [5], 395-405, (1998).
201. P.D. Nellist, Chisholm, M.F., Dellby, N., Krivanek, O.L., Murfitt, M.F., Szilagy, Z.S., Lupini, A.R., Borisevich, A., Sides Jr., W.H., Pennycook S.J. . "Direct sub-angstrom imaging of a crystal lattice", *Stud Surf Sci Catal* 305 1741, (2004).

202. E. Okunishi, Sawada, H., Kondo, Y. "Experimental study of annular bright field (ABF) imaging using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM)", *Micron* 43 [4], 538-544, (2012).
203. D. S Findlay, T. Saito, N. Shibata, J.M. Sato, Y. , K. Asano, E. Akiba, et al. "Direct imaging of hydrogen within a crystalline environment", *Appl Phys Express* 3 116603, (2010).
204. Y. Oshima, H. Sawada, F. Hosokawa, E. Okunishi, T. Kaneyama, Y. Kondo, et al. "Direct imaging of lithium atoms in  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  by spherical aberration-corrected electron microscopy", *J Electron Microsc* 59 [6], 457-461(2010).
205. E. Okunishi, I. Ishikawa, H. Sawada, F. Hosokawa, M. Hori, KondoY. "Visualization of light elements at ultrahigh resolution by STEM annular bright field microscopy", *Microsc Microanal M* 15 164-165, (2009).
206. K. Momma, F. Izumi. "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J Appl Crystallogr* 44 1272-1276, (2011).
207. C.T. Koch. "Determination of Core Structure Periodicity and Point Defect Density along Dislocations"[Tempe, Arizona: ARIZONA STATE UNIVERSITY; (2002).
208. W. Kleber, H.J. Bausch, J. Bohm. *Einführung in die Kristallographie*. 18 ed. Berlin: Verlag Technik GmbH; (1998).
209. F.A. Kroeger, Vink, H.J. . "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids", *Solid State Physics* 3 307-435, (1956).
210. J.T. Bailey, R. Russell. "Sintered Spinel Ceramics (I) Kinetics of Spinel Formation", *Am Ceram Soc Bull* 46 [4], 467-&, (1967).
211. Y.M. Chiang, W.D. Kingery. "Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid-Solutions of Magnesium Aluminate Spinel .1. Grain-Growth Studies", *Journal of the American Ceramic Society* 72 [2], 271-277, (1989).
212. Y.M. Chiang, W.D. Kingery. "Grain-Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid-Solutions of Magnesium Aluminate Spinel .2. Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry", *Journal of the American Ceramic Society* 73 [5], 1153-1158, (1990).
213. C.J. Ting, H.Y. Lu. "Defect reactions and the controlling mechanism in the sintering of magnesium aluminate spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 82 [4], 841-848, (1999).
214. H. Maekawa, S. Kato, K. Kawamura, T. Yokokawa. "Cation mixing in natural  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel: A high-temperature  $\text{Al}^{27}$  NMR study", *Am Mineral* 82 [11-12], 1125-1132, (1997).
215. N. Nuns, F. Beclin, J. Crampon. "Grain-Boundary Characterization in a Nonstoichiometric Fine-Grained Magnesium Aluminate Spinel: Effects of Defect Segregation at the Space-Charge Layers", *Journal of the American Ceramic Society* 92 [4], 870-875, (2009).
216. K.P.R. Reddy, A.R. Cooper. "Oxygen Diffusion in Magnesium Aluminate Spinel", *Journal of the American Ceramic Society* 64 [6], 368-371, (1981).
217. E. Carnall. "Densification of  $\text{MgO}$  in Presence of a Liquid Phase", *Mater Res Bull* 2 [12], 1075-1080, (1967).
218. X. Liu, H. Wang, B.T. Tu, W.M. Wang, Z.Y. Fu. "Highly Transparent  $\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{2.58}\text{O}_{3.73}\text{N}_{0.27}$  Ceramic Prepared by Pressureless Sintering", *Journal of the American Ceramic Society* 97 [1], 63-66, (2014).
219. D.R. Clarke. "On the detection of thin intergranular films by electron microcopy", *Ultramicroscopy* 4 33-44, (1979).
220. M.K. Cinibulk, H.J. Kleebe, G.A. Schneider, M. Ruhle. "Amorphous Intergranular Films in Silicon-Nitride Ceramics Quenched from High-Temperatures", *Journal of the American Ceramic Society* 76 [11], 2801-2808, (1993).
221. <http://www.eels.info/atlas/magnesium>, (2016).
222. K. Stricker. "Phase Reactions in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -LiF System", nicht publizierte Bachelorarbeit, Inst. f. Angew. Geowiss., TU Darmstadt, (2015).
223. M.M. Mueller, K. Stricker, H.-J. Kleebe. "Gas-phase supported sintering reactions in pressureless sintered LiF doped Mg-Al spinel", submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*, (2016).

- 
224. S.J. Pennycook. "Structure determination through Z-contrast microscopy", *Adv Imag Elect Phys* 123 173-206, (2002).
  225. L. Wilhelm. "Nachweis eines Gasphasensinterprozesses in LiF dotiertem Mg-Al Spinell zwischen 1030°C und 1070°C", nicht veröffentlichte Bachelorarbeit, Inst. f. Angew. Geowiss. Darmstadt (2013).
  226. M. Schlosser, H.J. Kleebe. "Vapor Transport Sintering of Porous Calcium Phosphate Ceramics", *Journal of the American Ceramic Society* 95 [5], 1581-1587, (2012).
  227. D.W. Ready. Vapor Transport and Sintering. In: A. HC, Blendell JE, A. KW, editors. *Sintering of Advanced Ceramics*. Ceramic Transactions. Westerville: The American Ceramic Society; 1990.
  228. R.D. Shannon, C.T. Prewitt. "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Crystall B-Stru B* 25 925-&, (1969).
  229. M.A. Sainz, A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti, A. Caballero. "Thermochemical stability of spinel ( $\text{MgO}^\circ\text{Al}_2\text{O}_3$ ) under strong reducing conditions", *Mater Chem Phys* 86 [2-3], 399-408, (2004).
  230. R.J. Bratton. "Initial Sintering Kinetics of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ", *Journal of the American Ceramic Society* 52 [8], 417-&, (1969).
  231. V.T. Gritsyna, Y.G. Kazarinov, A.O. Moskvitin, I.E. Reimanis. "Point Defects in Magnesium Aluminates Spinel Ceramics Doped with Lithium Fluoride", *Acta Phys Pol A* 117 [1], 161-165, (2010).
  232. N.M. Rahaman. *Ceramic processing and sintering*. New York: Marcel Dekker Inc.; (2003).
  233. S.J.L. Kang, Y.I. Jung. "Sintering kinetics at final stage sintering: model calculation and map construction", *Acta Materialia* 52 [15], 4573-4578, (2004).
  234. R.K. Mishra, G. Thomas. "Surface Energy of Spinel", *Journal of Applied Physics* 48, 4576-4580, (1977).

---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Informationen

Geboren am 13. Juni 1979 in Dresden

Familienstand: verheiratet, 2 Kinder

### Akademische Ausbildung

1999 – 2001	Technische Universität Dresden M.A. Studiengang Erziehungswissenschaften, Musikwissenschaft, evangelische Theologie
2001 – 2003	Technische Universität Dresden Diplomstudiengang Geodäsie
2003 – 2011	Technische Universität Darmstadt Diplomstudiengang Angewandte Geowissenschaften
2011	Diplom-Ingenieur Angew. Geowiss. („sehr gut“)
2011 – heute	Doktorand TU Darmstadt, Inst. F. Angew. Geowissenschaften AG Geomaterialwissenschaft “Phase evolution in LiF-doped Mg-Al Spinel”
2014	Forschungsaufenthalt am Institute of Engineering Innovation, Prof. Y. Ikuhara, The University of Tokyo, Japan

### Berufserfahrung

1999 – 2001	Technischer Mitarbeiter, Ingenieurbüro für Baugrund und Altlastenuntersuchung, Dresden
2000 – 2003	Produktionsassistent MDR, Landesfunkhaus Sachsen
2006 – 2011	Studentische Hilfskraft TU Darmstadt, Inst. f. Angw. Geowissenschaften AG Geomaterialwissenschaft
2011 – 2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, TU Darmstadt, AG Geomaterialwissenschaft
2011 – 2016	Beratender Sachverständiger für materialanalytische Fragestellungen
2016 – heute	Produktmanager, NGK-Europe GmbH

### Mitgliedschaften

seit 2004	Deutsche Geologische Gesellschaft e.V.
seit 2009	Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie e.V. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie e.V. European Microscopy Society
seit 2010	Deutsche Gesellschaft für Materialkunde e.V.
seit 2015	Darmstädter Geowissenschaften e.V.
seit 2015	Deutsch-Japanische Gesellschaft e.V.



---

## Publikationen

---

**H-Index:** 16 (10. 03. 2020)

**Peer reviewed journal paper**

M. Herrmann, H.-J. Kleebe, J. Raethel, K. Sempf, S. Lauterbach, M.M. Mueller, and I. Sigalas, "Field-Assisted Densification of Superhard B<sub>6</sub>O Materials with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition," J Am Ceram Soc, 92 [10] 2368-72 (2009).

L. Silvestroni, H.-J. Kleebe, H. Kungl, S. Lauterbach, M.M. Mueller, and M.J. Hoffmann, "Lead Zirconate Titanate-Magnetoplumbite Composites: A First Step Toward Multiferroic Ceramics?," J Am Ceram Soc, 92 [10] 2362-67 (2009).

E. Ionescu, C. Linck, C. Fasel, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, and R. Riedel, "Polymer-Derived SiOC/ZrO<sub>2</sub> Ceramic Nanocomposites with Excellent High-Temperature Stability," J Am Ceram Soc, 93 [1] 241-50 (2010).

H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, M. M. Müller, "Transmission electron microscopy", Bunsenmagazin, Vol. 5, pp. 168 – 178 (2010).

O.T. Johnson, I. Sigalas, E.N. Ogunmuyiwa, H.-J. Kleebe, M.M. Mueller, and M. Herrmann, "Boron suboxide materials with Co sintering additives," Ceram Int, 36 [6] 1767-71 (2010).

M.S. Bazarjani, H.-J. Kleebe, M.M. Mueller, C. Fasel, M. Baghaie Yazdi, A. Gurlo, and R. Riedel, "Nanoporous Silicon Oxycarbonitride Ceramics Derived from Polysilazanes In situ Modified with Nickel Nanoparticles," Chem Mater, 23 [18] 4112-23 (2011).

E. Hildebrandt, J. Kurian, M.M. Mueller, T. Schroeder, H.-J. Kleebe, and L. Alff, "Controlled oxygen vacancy induced p-type conductivity in HfO<sub>2-x</sub> thin films," Appl Phys Lett, 99 [11] (2011).

M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, and G. Zito, "Crystallographic orientation relationship between bastnaesite, fluocerite and cerianite observed in a crystal from the pikes peak pegmatites," Z Kristallogr, 226 [5] 467-75 (2011).

T. Mayer, C. Hein, E. Mankel, W. Jaegermann, M.M. Mueller, and H.-J. Kleebe, "Fermi level positioning in organic semiconductor phase mixed composites: The internal interface charge transfer doping model," Org Electron, 13 [8] 1356-64 (2012).

M.M. Mueller and H.-J. Kleebe, "Sintering Mechanisms of LiF-Doped Mg-Al-Spinel," J Am Ceram Soc, 95 [10] 3022-24 (2012).

- R.M. Prasad, G. Mera, K. Morita, M. Mueller, H.-J. Kleebe, A. Gurlo, C. Fasel, and R. Riedel, "Thermal decomposition of carbon-rich polymer-derived silicon carbonitrides leading to ceramics with high specific surface area and tunable micro- and mesoporosity," *J Eur Ceram Soc*, 32 [2] 477-84 (2012).
- M. Thiele, M. Herrmann, J. Rathel, H.-J. Kleebe, M.M. Mueller, T. Gestrich, and A. Michaelis, "Preparation and properties of B<sub>6</sub>O/TiB<sub>2</sub>-composites," *J Eur Ceram Soc*, 32 [8] 1821-35 (2012).
- L. Toma, H.-J. Kleebe, M.M. Mueller, E. Janssen, R. Riedel, T. Melz, and H. Hanselka, "Correlation Between Intrinsic Microstructure and Piezoresistivity in a SiOC Polymer-Derived Ceramic," *J Am Ceram Soc*, 95 [3] 1056-61 (2012).
- H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, and M.M. Müller, "Transmission Electron Microscopy", in *Methods in Physical Chemistry* (eds R. Schäfer and P. C. Schmidt), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2012).
- M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, L. Servant, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, J. Ziegler, and W. Jaegermann, "Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO Heterojunction Photocatalysts Showing Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Dyes," *Inorg Chem*, 51 [14] 7764-73 (2012).
- M.F. Bekheet, M.R. Schwarz, M.M. Mueller, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe, R. Riedel, and A. Gurlo, "Phase segregation in Mn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: in situ high-pressure high-temperature synchrotron studies in multi-anvil assemblies," *Rsc Adv*, 3 [16] 5357-60 (2013).
- M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, M.M. Mueller, and I.E. Reimanis, "Fifty Years of Research and Development Coming to Fruition; Unraveling the Complex Interactions during Processing of Transparent Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinel," *J Am Ceram Soc*, 96 [11] 3341-65 (2013).
- M. Rubat du Merac, I.E. Reimanis, C. Smith, H.-J. Kleebe, and M.M. Mueller, "Effect of Impurities and LiF Additive in Hot-Pressed Transparent Magnesium Aluminate Spinel," *Int J Appl Ceram Tec*, 10 E33-E48 (2013).
- M. Herrmann, I. Sigalas, M. Thiele, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, and A. Michaelis, "Boron suboxide ultrahard materials," *Int J Refract Met H*, 39, 53-60 (2013).
- M.T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, K. Rachut, J. Ziegler, A. Klein, and W. Jaegermann, "Preparation of RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Mesoporous Heterostructures and Rationalization of Their Enhanced Photocatalytic Properties by Band Alignment Investigations," *J Phys Chem C*, 117 [42] 22098-110 (2013).
- M.S. Bazarjani, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, C. Fasel, R. Riedel, and A. Gurlo, "In situ formation of tungsten oxycarbide, tungsten carbide and tungsten nitride nanoparticles in micro- and mesoporous polymer-derived ceramics," *J Mater Chem A*, 2 [27] 10454-64 (2014).

---

M.S. Bazarjani, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, Y. Juttke, I. Voigt, M.B. Yazdi, L. Alff, R. Riedel, and A. Gurlo, "High-Temperature Stability and Saturation Magnetization of Superparamagnetic Nickel Nanoparticles in Microporous Polysilazane-Derived Ceramics and their Gas Permeation Properties," *Acs Appl Mater Inter*, 6 [15] 12270-78 (2014).

H. El-Shinawi, T. Leichtweiss, K. Peppler, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, and J. Janek, "Synthesis and lithium storage properties of porous  $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4\text{-M/MO}_x$  (M=Ni,Co) composites," *Electrochim Acta*, 120 264-72 (2014).

E. Ionescu, C. Balan, H.-J. Kleebe, M.M. Mueller, O. Guillon, D. Schliephake, M. Heilmaier, and R. Riedel, "High-Temperature Creep Behavior of SiOC Glass-Ceramics: Influence of Network Carbon versus Segregated Carbon," *J Am Ceram Soc*, 97 [12] 3935-3942 (2014).

L. Dimesso, C. Spanheimer, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, and W. Jaegermann, "Properties of Ca-containing  $\text{LiCoPO}_4$ -graphitic carbon foam composites" *IONICS*, 21 [8], 2101-2107 (2015)

P. Hołuj, C. Euler, B. Balke, U. Kolb, G. Fiedler, M.M. Müller, T. Jaeger, P. Kratzer, and G. Jakob, "Reduced thermal conductivity of  $\text{TiNiSn/HfNiSn}$  superlattices" *Phys. Rev. B*, 92 [12], 125436 (2015).

P. Komar, T. Jaeger, C. Euler, E.C. Angel, U. Kolb, M.M. Müller, B. Balke, M.H. Aguirre, S. Populoh, A. Weidenkaff, and G. Jakob, "Half-Heusler superlattices as model systems for nanostructured thermoelectrics" *Phys. Stat. Sol.*, 213 [3] 732-738 (2016).

P. Komar, E. Chavez-Angel, C. Euler, B. Balke, U. Kolb, M.M. Müller, H.-J. Kleebe, G.H. Fecher, and G. Jakob, "Tailoring of the electrical and thermal properties using ultra-short period non-symmetric superlattices" *Appl. Phys. Lett.*, 4 104902 (2016).

J. Stoetzel, T. Schneider, M.M. Müller, H.-J. Kleebe, H. Wiggers, G. Schierning, and G. Schmechel, "Microstructure and thermoelectric properties of  $\text{Si-WSi}_2$  nanocomposites" *Acta Materialia*, 125 [15] 321-326 (2017).

M. Trapp, M.M. Mueller, Z. Nazarpour, and H.-J. Kleebe, "Full reoxidation of  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  spinel catalyst triggered by epitaxial  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  surface nanocrystals," *J Am Ceram Soc*, 100 [11] 5327-5334 (2017).

#### **Conference contribution**

M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, S. Lauterbach, and G. Zito, "Crystallographic orientation relationship between bastnaesite, fluocerite and cerianite observed in a crystal from the pikes peak pegmatites", in *Proceedings of the 26th European Crystallographic Meeting, ECM 26, Darmstadt, Germany, 2010.* (poster presentation)

M.M. Mueller, and H.-J. Kleebe, "Sintering mechanism of  $\text{LiF}$  doped spinel", in *Proceedings of the Material Science and Engineering MSE, Darmstadt, Germany, 2010.* (oral presentation)

---

M.M. Mueller, and H.-J. Kleebe, „Sintering mechanism of LiF doped spinel”, in Proceedings of the GeoDamstadt2010, Darmstadt, Germany, 2010. (oral presentation)

Q. Wang, W.F. Müller, M.M. Mueller, and Q.-K. Xia, Fabrics, dislocations and water content of eclogites from the Sulu terrane, China: Crystallographic preferred orientations and recrystallization, in Proceedings of the 10<sup>th</sup> Int. Eclogite Conference, Courmayeur, Italy, 2013. (Poster)

M. Rubat du Merac, M.M. Mueller, H.-J. Kleebe, and I. Reimanis, The Role of Point Defects in the Sintering of Transparent Polycrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , in Proceedings of the Int. Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, USA, 2013. (oral presentation)

M.M. Mueller, M. Rubat du Merac, H.-J. Kleebe, and I. Reimanis, „Detection and Imaging of light Elements in Mg-Al Spinel“, in R. Rachel, ed., Proceedings MC 2013, Regensburg, Germany, 2013. (invited talk)

M.M. Mueller, M. Rubat du Merac, K. Stricker, H.-J. Kleebe, and I. Reimanis, „Nucleation and grain growth in Mg-Al Spinel“, in Proceedings of the 21st general meeting of the International Mineralogical Association, Johannesburg, South Africa, 2014. (oral presentation)